

## **L'esperienza del comparto del canavese**

di Marco Fontana \* - Anna Maria Scibelli \* - Lauro Reviglione \*\*

\* SS 20.02 Strutture di Igiene Industriale ARPA Piemonte

\*\* Spresal ASL 9 Ivrea

## **PREMESSA**

La presente relazione riguarda gli esiti dei sopralluoghi e dei monitoraggi ambientali effettuati presso le ditte del comparto stampaggio gomma presenti sul territorio di competenza della ASL 9 di Ivrea, nell'ambito del progetto "VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO NEL COMPARTO GOMMA" realizzato dallo S.pre.S.A.L. in collaborazione con l'ARPA Piemonte, Struttura di Igiene Industriale. e con il Laboratorio di Igiene Industriale del CTO/CRF/M.ADELAIDE per quanto riguarda la parte dei monitoraggi biologici.

La D.G.R. n. 6577 del 8/7/2002 assegna alla struttura di Igiene Industriale" dell'ARPA Piemonte il ruolo di struttura di II livello a favore della rete di prevenzione regionale (Regione-Direzione Sanità Pubblica e S.Pre.S.A.L.), congiuntamente al Laboratorio di Igiene Industriale del CTO/CRF/M. ADELAIDE.

### **1) IL CICLO PRODUTTIVO**

#### **2.1) Ciclo produttivo del comparto stampaggio della gomma.**

Le ditte oggetto delle indagini ambientali per la realizzazione del progetto "*Valutazione del rischio chimico nel comparto gomma*", producono in generale articoli tecnici in gomma e gomma metallo, essenzialmente per il settore automobilistico.

Il processo produttivo, estremamente semplice, è così schematizzabile:

- stampaggio, in presse orizzontali e/o verticali;
- vulcanizzazione della gomma;
- rifinitura e sbavatura del pezzo;
- imballaggio e spedizione.

Le aziende acquistano, in generale, un semilavorato in gomma già pronto per lo stampaggio, fornito in strisce imballate, con composizione e dimensioni richieste. Le strisce vengono caricate dall'operatore nelle presse ad iniezione per lo stampaggio di elastomeri; la gomma viene preriscaldata nella stazione di preriscaldamento in modo tale da riempire la cavità interna dell'unità di iniezione (pistone).

Una volta che il pistone è carico, la gomma viene iniettata nello stampo alla pressione necessaria per occludere tutte le figure (cavità) dello stampo stesso e sottoposta a processo di vulcanizzazione a temperature variabili, in genere comprese tra 180 - 200 °C. Gli stampi sono conformi ai disegni forniti dai clienti e la produzione avviene quasi esclusivamente per commessa.

Il prodotto ottenuto viene separato dagli scarti dello stampaggio e sottoposto a sbavatura, cioè viene eliminato l'eccesso di materiale dal pezzo vulcanizzato ancora caldo.

Seguono, infine, le fasi dell'imballaggio e spedizione del prodotto.

Parallelamente allo svolgersi del processo produttivo principale, all'occorrenza, vengono realizzati gli stampi in relazione alle specifiche richieste dei clienti. Le aziende normalmente, dispongono di apposita attrezzatura per la produzione di stampi, e per la loro manutenzione.

Il processo produttivo è lo stesso per i tutti i prodotti realizzati; in quanto, i diversi manufatti sono ottenuti applicando alle presse i relativi stampi.

## **2.2) Lavorazione della gomma**

Per comprendere la tipologia dei fumi di vulcanizzazione, bisogna far riferimento a tutto il processo di lavorazione della gomma a partire dai suoi componenti di base, anche se le aziende del comparto studiato, realizzano solo le ultime due fasi.

La lavorazione della gomma avviene attraverso le seguenti fasi:

- ⇒ la *masticazione*, in cui l'elastomero di base viene sminuzzato e trattato a caldo in estrusori o in mescolatori, per facilitare l'aggiunta degli altri ingredienti;
- ⇒ la *preparazione della mescola*, nella quale si dosano i vari additivi che vengono mescolati assieme all'elastomero di base che può essere di origine naturale o sintetica;
- ⇒ la *formatura dei pezzi*, in cui il prodotto mescolato viene estruso o trafilato o sottoposto a calandratura;
- ⇒ lo *stampaggio*, operazione che permette di dare alla gomma la forma desiderata;
- ⇒ la *vulcanizzazione*, fase in cui l'elastomero perde le proprie caratteristiche plastiche per acquistare quelle di un materiale elastico. Il processo di reticolazione coinvolge un insieme di reazioni chimiche il cui risultato è la formazione di un reticolo tridimensionale permanente tra le molecole di gomma, tale da impedire scorrimenti di molecole le une rispetto alle altre. Il termine vulcanizzazione è stato utilizzato

originariamente per indicare il processo di reticolazione della gomma naturale con zolfo ad alta temperatura, ma oggi, in senso più lato, comprende ogni reazione chimica che produce effetti analoghi, sugli elastomeri o su altri materiali polimerici.

Di seguito riportiamo uno schema del meccanismo della reazione di vulcanizzazione:



## 2.3) I costituenti della gomma

### 2.3.1) *elastomeri di base*

Un elastomero è un polimero che, da solo o opportunamente trasformato (mescolato con vari ingredienti e reticolato), presenta, nelle condizioni di utilizzo, proprietà elastiche per cui, se sottoposto a forze di trazione, raggiunge allungamenti elevati (diverse volte la propria lunghezza) e, rimuovendo la sollecitazione, recupera sostanzialmente e in tempi brevi le dimensioni iniziali. Esistono elastomeri naturali ed elastomeri sintetici. Vi sono molte famiglie di elastomeri sintetici. Tra le più importanti vi sono il polibutadiene (BR), le gomme stirene-butadiene (SBR), le gomme etilene propilene (EPR), le gomme etilene, propilene, diene (EPDM), le gomme nitriliche (NBR) le gomme acriliche (ACM) e quelle a base di isobutilene e isoprene (IIR). Dall'analisi delle schede di sicurezza e del documento di valutazione del rischio chimico, si è costruita la tabella 1, dove sono riportati i principali tipi di elastomeri di base delle mescole impiegate nel comparto in studio con i relativi quantitativi annui in tonnellate. Il valore si riferisce alla somma dei quantitativi dichiarati dalle ditte per ogni singola mescola costituita dallo stesso elastomero di base.

COMPOSIZIONE CHIMICA	Quantità annua totale (tonnellate)	% DI UTILIZZO
NBR (Elastomero copolimero Acrilonitrile – Butadiene)	828	34%
EPDM (Elastomero terpolimero Etilene–Propilene–Diene Monomero)	700	29%
CR (Elastomero Policloroprenico)	658	27%
NR (Poliisopropilene naturale)	151	6.2%
NBR/SBR (Elastomero copolimero Acrilonitrile – Butadiene/Stirene - Butadiene)	80	3.2%
Si-VMQ (Elastomero siliconico Polidimetil – Vinil – Silossanico)	5.6	0.2%
SEBS (Elastomero Stirene-Etilene-Butilene-Stirene)	5.0	0.2%
EAM (Elastomero copolimero Etilen - vinil - Acetato - Monomero)	5.0	0.2%
PUR (Elastomero poliuretano)	0.9	< 0.1%
NBR/PVC (Elastomero copolimero Acrilonitrile - Butadiene/Polivinilcloruro)	0.2	< 0.1%
Si-FVMQ (Elastomero fluorosiliconico Polidimetil – Vinil – Silossanico)	0.04	< 0.1%
<b>TOTALE</b>	<b>2433.74</b>	<b>2433.74</b>

**TABELLA 1:** principali tipi di elastomeri utilizzati per le mescole del comparto

### **2.3.2) additivi della gomma**

I principali additivi della gomma sono :

- cariche
- pigmenti
- plastificanti
- ausiliari per la lavorazione
- antinvecchianti
- agenti vulcanizzanti
- acceleranti di vulcanizzazione
- ritardanti di vulcanizzazione
- attivanti
- deodoranti
- antifiamma

- adesivanti
- conservanti
- essiccanti

### Le cariche

Sia la fuliggine che le cariche minerali vengono aggiunte in grandi quantità per permettere la lavorazione e per ottenere le caratteristiche desiderate, soprattutto la durezza. La maggior parte delle cariche ha un'azione rinforzante sulle gomme vulcanizzate, ovvero un miglioramento di una serie di caratteristiche come la resistenza a trazione, l'allungamento a rottura, il modulo, la resistenza a rottura a trazione e la resistenza all'abrasione. Non esiste una carica che migliori contemporaneamente tutte le caratteristiche.

Senza le cariche, l'utilizzo pratico della maggior parte dei tipi di gomma sintetica sarebbe quasi impossibile.

### Pigmenti

I pigmenti permettono di colorare solo le mescole contenenti cariche chiare, mentre quelle con carica di nerofumo non possono subire nessuna colorazione.

Possono essere di natura organica o inorganica.

I pigmenti inorganici sono (ossido ferrico, ossido di cromo, biossido di titanio, solfuro di cadmio, ecc.) non sono solubili nella gomma e nelle sostanze con cui il prodotto finito viene in contatto, per tale ragione sono molto resistenti.

I pigmenti organici si distinguono per essere particolarmente brillanti, ma sono generalmente sensibili alla temperatura ed alla luce e si rovinano facilmente.

### Plastificanti

Vengono utilizzati al fine di aumentare la plasticità della mescola per migliorare la lavorabilità, la distribuzione delle cariche, al fine di modificare le caratteristiche del prodotto vulcanizzato, come ad esempio la durezza, l'elasticità alle basse temperature ed il comportamento elastico. La maggior parte dei plastificanti è liquida a temperatura ambiente. Esiste, però, una serie di plastificanti solidi e in pasta che hanno speciali compiti tecnologici. A seconda della loro diversa struttura i plastificanti hanno anche effetti diversi sulla lavorabilità e sulle caratteristiche del vulcanizzato. Per ottenere effetti ottimali si usano tagli di diversi tipi di plastificanti.

### Ausiliari per la lavorazione

Ad essi appartengono le resine, i saponi, le cere, gli idrocarburi solidi, gli acidi grassi ed il fatturato, ovvero un prodotto polimerizzato composto di oli e grassi insaturi con zolfo e

cloruro di zolfo. Tali materiali conferiscono al prodotto grezzo una buona stabilità dimensionale. In questo modo gli articoli mantengono stabile la loro forma dalla vulcanizzazione in aria fino alla vulcanizzazione completa.

### Antinvecchianti

Sono composti organici usati in dosi relativamente basse (dall'1 al 3%) per ritardare l'invecchiamento dei vulcanizzati. Essi hanno il compito di garantire al prodotto finito una protezione efficace e duratura contro ogni forma di invecchiamento e prolungare considerevolmente la loro durata sia durante l'impiego che durante la semplice conservazione in magazzino.

### Agenti vulcanizzanti

Si intendono tutte le sostanze che producono la vulcanizzazione. Lo zolfo (che peraltro influisce sulle caratteristiche meccaniche e sull'invecchiamento del vulcanizzato) è sempre rimasto il più importante agente vulcanizzante. Con esso si possono vulcanizzare solo quei tipi di gomma che hanno legami doppi nella catena principale (quali NR, IR, BR, SBR, IIR, NBR). La vulcanizzazione a zolfo richiede quantità dello stesso relativamente elevate e lunghi tempi di vulcanizzazione.

### Acceleranti di vulcanizzazione

Fin dalla scoperta della vulcanizzazione a zolfo si è cercato di trovare delle sostanze che permettessero di diminuire la durata della vulcanizzazione e di ridurre le dosi di zolfo. Gli ossidi di metallo come l'ossido di piombo, di zinco, di magnesio e di calcio sono stati i primi acceleranti, ma la loro efficacia non si è mostrata soddisfacente. Il progresso decisivo è stato segnato dall'introduzione degli acceleranti organici, i quali permettono una sostanziale diminuzione del tempo e della temperatura di vulcanizzazione, nonché una notevole riduzione delle dosi di zolfo.

### Ritardanti di vulcanizzazione

I ritardanti sono sostanze che limitano il pericolo di prevulcanizzazione delle mescole, senza però diminuire la velocità di vulcanizzazione. Per prevulcanizzazione si intende un inizio prematuro della vulcanizzazione durante la produzione, la lavorazione o la conservazione in magazzino di una mescola.

### Attivanti

Gli attivanti sono sostanze che, in dosi limitate, aumentano l'efficacia degli acceleranti. A questo scopo vengono utilizzati soprattutto l'ossido di zinco e l'acido stearico, peraltro utilizzati contemporaneamente nella maggior parte delle mescole.

### Deodoranti

Con l'aggiunta di deodoranti nella mescola, l'odore caratteristico della gomma può essere migliorato, neutralizzato od eliminato. I deodoranti sono costituiti da profumi composti da oli etilici o da altri composti di odore gradevole. Data la loro notevole efficacia è sufficiente una quantità molto limitata per ottenere un effetto ottimale.

### Agenti antifiamma

Sono additivi che riducono notevolmente l'infiammabilità dei vulcanizzati di gomma naturale e sintetica, ciò significa che sotto l'azione diretta della fiamma bruciano, ma si spengono quando la fiamma si allontana. Come antifiamma per esempio si usano la paraffina clorurata e l'idrossido di alluminio. Per ottenere un'infiammabilità ottimale si utilizzano combinazioni dei vari antifiamma.

### Agenti adesivanti

Per molti prodotti di gomma sollecitati dinamicamente come i pneumatici, le cinghie trapezoidali, i nastri trasportatori, ecc..., esistono particolari esigenze di attacco tra la gomma ed i rinforzi in materiale tessile, in metallo ed in fibra di vetro. Con speciali aggiunte nelle mescole si possono ottenere elevate capacità d'adesione. Nel corso della vulcanizzazione si forma una resina efficace nel processo di adesività.

### Conservanti

I conservanti sono agenti che vengono inseriti nelle mescole per conferire agli articoli di gomma caratteristiche antibatteriche. Tali articoli hanno la proprietà di uccidere o danneggiare i germi con cui vengono a contatto, di modo che questi non si riproducano.

### Agenti essiccanti

Sono assorbitori di umidità, ovvero agenti ausiliari (normalmente ossido di calcio preparato in modo particolare) che limitano l'umidità degli ingredienti di mescola ed eliminano, quindi, la porosità o la formazione di bolle durante la vulcanizzazione. Questi agenti sono utilizzati in particolare per le mescole vulcanizzate in continuo con aria calda.

## 2) RISCHIO CHIMICO

### 3.1) I composti emessi dalla lavorazione della gomma

Nel 1982 la IARC pubblicava la monografia n°28 dedicata all'industria della gomma che rappresentava la seconda esperienza dell'Agenzia sulla valutazione del rischio oncogeno da esposizioni complesse di tipo occupazionale. Una consistente parte dei dati epidemiologici al riguardo indicava un eccesso di rischio per certi tumori particolari (vescica, stomaco, sangue e polmone) accumulato nei decenni precedenti. L'esistenza di un rischio genotossico per i lavoratori è sospettabile sia per l'elevata varietà di sostanze chimiche, spesso ricche di impurezze, impiegate nei cicli lavorativi sia per le complesse interazioni tra composti che si verificano durante le lavorazioni a caldo delle mescole, con conseguente formazione di nuove molecole.

Negli ultimi anni vi è stato, grazie ad una maggiore attenzione generale, un miglioramento delle situazioni di esposizione professionale, tuttavia, resta la necessità del controllo delle "basse esposizioni", problema sul quale è stata focalizzata l'attenzione del presente progetto e che trova puntuale riscontro nell'applicazione dei D.lgs 66/00 e 25/02.

Dall'analisi del ciclo produttivo del comparto, la vulcanizzazione risulta essere la fonte principale delle emissioni di sostanze volatili, sia per le alte temperature (oltre i 160°C), che per i tempi prolungati di permanenza al calore.

I fumi di vulcanizzazione sono una miscela complessa di sostanze che dipendono dalla natura del polimero lavorato, dagli additivi, dai distaccanti utilizzati e dai prodotti di decomposizione che si originano per effetto della temperatura.

I principali agenti chimici presenti sono i seguenti:

- ⇒ idrocarburi policiclici aromatici (IPA),
- ⇒ N-nitrosammine,
- ⇒ Etilentiourea,
- ⇒ Solfuro di carbonio,
- ⇒ Aldeidi,
- ⇒ Metalli pesanti
- ⇒ Sostanze Organiche Volatili (SOV);
- ⇒ 1,3-Butadiene;
- ⇒ Ammine aromatiche,
- ⇒ Para fenilendiammine (6PPD e IPPD);
- ⇒ Particelle Inalabili.

Sono stati monitorati, in base a criteri misti di pericolosità e abbondanza e di disponibilità strumentale dei laboratori d'analisi le seguenti sostanze pericolose:

- ⇒ idrocarburi policiclici aromatici (IPA),
- ⇒ Sostanze Organiche Volatili (SOV);
- ⇒ 1,3-Butadiene;
- ⇒ Para fenilendiammine (6PPD e IPPD);
- ⇒ Particelle Inalabili.

L'esposizione professionale riguarda principalmente le vie respiratorie degli addetti alle presse ed è relativa all'intero turno lavorativo di circa otto ore giornaliere.

### **3.2) Cenni sul rischio cancerogeno nell'industria della gomma**

Il lavoro nell'industria della gomma comporta l'esposizione a numerose sostanze cancerogene per l'uomo.

I lavoratori che erano occupati negli anni '40 - '70 avevano un elevato rischio di cancro alla vescica associato alla esposizione alle ammine aromatiche.

Il gruppo di ammine aromatiche comprende molte sostanze cancerogene per la vescica: 2- naftilamina (CAS 91-59-8), 4- aminodifenile (CAS 92-67-1), benzidina, (CAS 92-87-5), 4- nitrodifenile (CAS 92-93-3).

In particolare per queste sostanze è intervenuto il decreto legislativo 77 del 1992, che ha recepito la direttiva europea 88/364/CEE. L'articolo 6, in particolare, fa divieto alla produzione e utilizzazione di tali sostanze, ad eccezione che siano presenti durante la lavorazione, o al termine di essa in concentrazione inferiore allo 0,1 % in peso.

Le leucemie ed i linfomi sono stati associati all'esposizione ai solventi (benzene e 1,3-butadiene), soprattutto in quei settori dell'industria della gomma dove si fa grande uso di mastice (es. calzature, tessili) e agli ftalati (plastificanti), utilizzati nei settori del riciclaggio, della riparazione dei pneumatici, della produzione della gomma sintetica e della vulcanizzazione.

I tumori all'apparato respiratorio sono associati sia ai prodotti di decomposizione termica degli oli aromatici, presenti nei fumi e vapori di vulcanizzazione (IPA - Idrocarburi Aromatici Policiclici) e nella presenza di nerofumo ad alto tenore di IPA nelle cariche, che

all'esposizione ad amianto contenuto (un tempo) nelle cariche ed oggi ancora nei materiali di coibentazione (ad esempio delle presse di vulcanizzazione o nei fasci tubieri di protezione degli impianti elettrici), ed infine anche come contaminante del talco usato come distaccante.

Vi sono, inoltre, indicazioni indirette di una possibile associazione causale tra esposizione a 1,3-butadiene ed insorgenza di carcinomi polmonari (senza distinzione di tipo istologico). Vi sono delle segnalazioni di un eccesso di tumori allo stomaco (rispetto ai valori medi attesi) forse per l'esposizione a nitrosoammine

Le nitrosoammine sono usate tal quali come materie prime ma possono anche derivare dalla decomposizione degli oli aromatici usati come distaccanti, o nelle lavorazioni che fanno uso di tecnologie con sali nitrosi e nitrici nelle quali si formano come sottoprodotti tossici.

Sempre per quanto riguarda il problema dei tumori nell'industria della gomma occorre tenere presente la questione dei monomeri contenuti come impurezze nelle materie prime (polimeri) usate. Si tratta di sostanza come l'acrilonitrile, il cloruro di vinile, l'epicloridrina, lo stirene, l'isoprene e il cloroprene. Per alcuni di questi: acrilonitrile, cloruro di vinile, stirene, epicloridrina e cloroprene, si tratta di sostanze a vario grado di cancerogenicità.

Questi monomeri presenti come impurezze possono liberarsi durante le fasi di lavorazione, in particolare per riscaldamento e per attriti .

Sono stati segnalati anche tumori cutanei nell'industria dei pneumatici, probabilmente per il contatto con prodotti contenenti benzo(a)pirene, idrocarburi policiclici aromatici (quali nerofumo o carbon black, che costituisce la carica rinforzante di maggiore impiego nelle mescole) e oli minerali usati come plastificanti.

L'industria della gomma è interessata alla applicazione del titolo VII del D.Lgs. 62694 relativo ai rischi cancerogeni.[9]

### **3.3) Esposizione a IPA**

Per idrocarburi policiclici aromatici si intende una ampia gamma (circa 500) di composti organici con due o più anelli benzenici. Gli IPA si caratterizzano per il loro basso grado di solubilità in acqua, l'elevata capacità di aderire a materiale organico e la buona solubilità nei lipidi e in molti solventi organici.

Nello stampaggio della gomma, l'origine degli IPA è legata sia alla produzione per degradazione termica, sia alla liberazione in quanto già presenti nelle materie prime delle mescole in lavorazione nelle presse (oli minerali e nero di carbone).

A causa della natura cancerogena degli IPA, l'esposizione a tali composti dovrebbe essere ridotta al livello più basso possibile.

**TABELLA 2:** Classificazione e etichettatura degli Idrocarburi Policiclici Aromatici

INQUINANTE	CAS	FRASI DI RISCHIO	CANCEROGENICITÀ'		
			ACGIH	IARC	CEE
Acenaftene*	83-32-9	(R45 Cat.2-50-53* )		2A	(R45 *)
Acenaftilene*	208-96-8	(R36/37/38 *)			
Antracene*	120-12-7	(R20/21/22-42/43*)		3	
Benzo[a]antracene	56-55-3	R45-50-53	A2	2A	R45 C. cat 2
Benzo[a]pirene	50-32-8	R45 -46 60-61-50-53 R43	A2	2A	R45 C. cat 2
Benzo[b]fluorantene	205-99-2	R45-50/53	A2	2B	R45 C. cat 2
Benzo[ghi]perilene*	191-24-2	(R36/37/38 *)		3	
Benzo[k]fluorantene	207-08-9	R45-50/53		2B	R45 C. cat 2
Crisene	218-01-9	R45 -68 Mut.Cat.3-50/53	A3	3	R45 C. cat 2
Dibenzo[a,h]antracene	53-70-3	R45 -50/53		2A	R45 C. cat 2
Fenantrene*	85-01-8	(R45 -50/53 *)		3	(R45 C.cat 2 *)
Fluorantene*	206-44-0	(R20/21/22-40 *)		3	
Fluorene*	86-73-7	(R45 -50/53 *)		3	(R45 C.cat 2 *)
Indeno[1,2,3-cd]pirene*	206-44-0	(R45-50-53-36/37/38*)		2B	(R45*)
Naftalene	91-20-3	R40-22--50-53	A4	2B	R40 C. cat 3
Naftalene *	91-20-3	(R45-11-20/21/22-36/37/38-43-50-53*)			(R45 *)
Pirene*	129-00-0	(R22-36/37/38 *)		3	

\*: IPA con classificazione **provvisoria** di pericolosità per gli effetti tossici a breve, a medio e a lungo termine, a cura del responsabile dell'immissione sul mercato di queste sostanze.[10]

### 3.4) Esposizione a IPPD e 6PPD

Le due ammine aromatiche attualmente più utilizzate nell'industria della gomma sono derivati della parafenilendiammina:

- ⇒ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina ( 6PPD),
- ⇒ N-isopropil-N-fenil-p-fenilendiammina (IPPD),

Tali sostanze sono impiegate come additivi nelle mescole per prevenire l'azione degenerativa degli agenti ossidanti e dell'ozono. La principale via di penetrazione nell'organismo è la cute, mentre la percentuale di assorbimento attraverso le vie aeree è indicata come meno rilevante. Data la loro azione irritante e sensibilizzante per la pelle occorre evitarne accuratamente il contatto cutaneo.

### 3.5) Esposizione a 1,3-Butadiene;

L'1,3-butadiene è un derivato del petrolio ed è largamente utilizzato nell'industria della gomma come monomero per la costituzione di elastomeri sintetiche e materiali plastici (omopolimeri e copolimeri).

Nel 1999, la IARC (International Agency for Research on Cancer, agenzia scientifica dell'Organizzazione Mondiale della Sanità avente sede a Lione-Francia) ha classificato l'1,3-butadiene nella categoria **2A** degli "**agente probabilmente cancerogeno per l'uomo**", così come la comunità europea lo ha classificato come cancerogeno di Categoria 1 R45 (può provocare il cancro).

Il valore limite di soglia indicato dall'ACGIH (TLV-TWA) per l'1.3-butadiene è di 4.4 mg/m<sup>3</sup>.

### 3.6) Esposizione a Particelle Inalabili

Studi di mutagenicità hanno dimostrato una maggiore attività mutagena del particolato presente nell'industria della gomma, sia come derivante dai reparti di miscelazione che da quello generato dalle lavorazioni a caldo (in particolare miscelazione, banbury e vulcanizzazione). [w]

Per quello che riguarda i fumi di vulcanizzazione esiste un limite di esposizione espresso come frazione estraibile in cicloesano (HSE) di 0,6 mg/m<sup>3</sup>, parametro che, per motivi tecnici, non è stato possibile verificare.

Nel particolato sono contenuti i principali IPA classificati come cancerogeni dalla CE (R45) o come probabili o possibili cancerogeni dalla IARC. Sono anche presenti, se utilizzati nel ciclo produttivo, alcune ammine aromatiche quali IPPD e 6PPD. Queste sostanze al momento non classificate cancerogene, possono comunque liberare a caldo altre ammine aromatiche sia per degradazione termica sia perché eventualmente presenti come impurezze di sintesi.

Il valore delle polveri inalabili può essere utilizzato come indice dell'efficienza dei sistemi di prevenzione messi in atto dalla ditta (aspirazioni generali e localizzate), in un confronto relativo tra le diverse realtà del comparto. Il confronto con il limite per le polveri non diversamente classificate (TLV-TWA 10 mg/m<sup>3</sup>) ha quindi puro valore indicativo perché il settore produttivo della gomma pur non essendo contraddistinto da una elevata polverosità (in genere inferiore ad 1 mg/m<sup>3</sup>), è caratterizzato da una importante pericolosità chimica non riconducibile ad una unica specie o famiglia chimica.

Inoltre le sostanze contenute nel particolato possono penetrare nell'organismo umano attraverso la pelle, che assume, soprattutto con basse dosi inalatorie, un ruolo importante nella definizione della dose espositiva in questo comparto. [4,5,6,7]

### **3) IMPIANTI DI VULCANIZZAZIONE**

Lo stampaggio e la vulcanizzazione della gomma viene realizzata mediante delle presse.

Le presse a iniezione sono i macchinari maggiormente in uso per la trasformazione della gomma. Attraverso tale tecnologia, i manufatti in gomma vengono prodotti mediante l'iniezione di materia prima allo stato fuso, a temperatura e pressione controllate, all'interno della cavità di uno stampo che riproduce le dimensioni e la forma dell'oggetto da produrre. Tali macchine hanno il vantaggio di produrre grandi quantità di prodotto in brevi tempi di ciclo ed una precisa e costante riproduzione del pezzo.

Lo stampaggio a compressione si basa su un principio diverso da quello ad iniezione. La gomma, sotto forma di una dose precalibrata in peso, viene immessa all'interno della cavità nel momento in cui lo stampo è aperto, dopodiché le due parti dello stampo si chiudono comprimendo l'elastomero e dando così forma all'oggetto da produrre.

Lo stampaggio a iniezione è la tecnologia più diffusa nel comparto visionato. Sono presenti 78 presse, di cui 77 ad iniezione e 1 a compressione.

Sia le presse ad iniezione che a compressione presentano modelli verticali e orizzontali.

Il modello più diffuso nel settore in studio sono le presse verticali con 64 presse, mentre, le presse a iniezione orizzontali, presenti solo in una ditta, risultano 14.

Alcuni modelli di presse permettono l'automazione della fase di estrazione del pezzo caldo, limitando così l'intervento dell'operatore. Questo è stato osservato solo in due ditte delle otto controllate.

I modelli più vecchi prevedono lo slittamento verso l'esterno dello stampo per consentire l'estrazione dei pezzi vulcanizzati.

Nelle fotografie 1 e 2 sono illustrate i due diversi modelli di pressa: orizzontali e verticali.

Le presse di ultima generazione sono confinate su tutti i lati e sono dotate di un sistema di aspirazione dei fumi di vulcanizzazione posizionato in maniera tale da evitare che l'operatore ne venga investito durante la fase di estrazione dei pezzi di vulcanizzati e di pulizia dello stampo da eventuali eccessi di gomma.



**FOTO 1:** pressa ad iniezione orizzontale

Arpa Piemonte - Ente di Diritto Pubblico

SC20 Centro Regionale per l'Epidemiologia e la Salute Ambientale - SS 20.02 Igiene Industriale

Via Sabaudia 164, 10095 Grugliasco (TO) Tel 011 4028305 fax 011 2278429 - e-mail: epidemiologia@arpa.piemonte.it



**FOTO 2:** pressa ad iniezione verticale

Durante i sopralluoghi effettuati presso le ditte, sono state rilevate mediante check list, le principali caratteristiche tecniche delle presse presenti.

Nella tabella 3 viene riepilogata la situazione osservata.

Le caratteristiche tecniche esaminate sono:

- il confinamento della pressa;
- l'automazione delle diverse fasi;
- le aspirazioni dei fumi di vulcanizzazione;
- lo slittamento verso l'esterno dello stampo;

Sono state prese in considerazione queste particolari proprietà, in quanto influenzano in maniera significativa l'esposizione ai fumi di vulcanizzazione degli operatori.

**TABELLA 3:** caratteristiche degli impianti di vulcanizzazione nelle diverse ditte

Ditta	Presse Orizzontali	Presse Verticali	Confinamento Presse			Punti di aspirazione delle presse*					Slittamento stampo	Automazione pressa
			Totale	Parziale	Nessun confinamento	posteriore	laterale	superiore	frontale	nessuna aspirazione		
<b>DITTA A</b>		6	2	4		5	1				NO	NO
<b>DITTA B</b>		14	1		13	6	4	1	8		SI	NO
<b>DITTA C</b>	14		14					14			NO	SI
<b>DITTA D</b>		16	16				16				SI	NO
<b>DITTA E</b>		6		6			6				NO	NO
<b>DITTA H</b>		7	4	3		7					NO	SI
<b>DITTA I</b>		7	1	2	4	4	3		5	1	NO	NO
<b>DITTA L</b>		8	4	2	2	5	2		1		SI	NO
<b>SOMMA</b>	<b>14</b>	<b>64</b>	<b>42</b>	<b>17</b>	<b>19</b>							

\*: Ogni pressa può avere più punti di aspirazione

## 5) METODI DI PRELIEVO E ANALISI

Sono stati eseguiti campionamenti di tipo ambientale e personale.

### ▪ Rilievi di tipo ambientale:

Vengono effettuati in postazioni fisse; la loro finalità è quella di valutare la diffusione degli inquinanti nei reparti e di consentire una mappatura dell'inquinamento nell'ambiente di lavoro.

### ▪ Rilievi di tipo personale:

Vengono effettuati applicando il mezzo di captazione direttamente sulla persona, in prossimità delle vie respiratorie, al fine di determinare l'esposizione dell'operatore alle sostanze inquinanti durante l'esecuzione delle varie mansioni.

Le linee di prelievo sono costituite dalle seguenti unità principali:

1. sistemi di captazione degli inquinanti (filtri in fibra di vetro, fiale di amberlite );
2. mezzi di aspirazione dotati dei seguenti accessori:
  - ⇒ regolatore di flusso;
  - ⇒ sensore di temperatura;
  - ⇒ temporizzatore.

Le attrezzature utilizzate, quali tubi e raccordi, sono realizzate con materiali inerti onde evitare fenomeni di contaminazione dei campioni.

Per il campionamento di inquinanti aerodispersi sono stati utilizzati i seguenti metodi di prelievo ed analisi:

### 5.1) Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Il metodo utilizzato è applicabile per la determinazione quantitativa della miscela dei sedici IPA indicati dall'EPA (Environmental Protection Agency): naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fluorantene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, benzo[b]fluorantene, benzo[a]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]terilene, indeno[1,2,3-cd]pirene.

La tecnica analitica impiegata per la determinazione degli IPA è stata la cromatografia liquida a elevate prestazioni (HPLC) con rivelatori ultravioletto/visibile a serie di diodi (UVDAD) e spettrofluorimetrico. Per il campionamento degli IPA particellari è stato utilizzato un flusso di aspirazione di 3 l/min e come sistema captante un filtro in fibra di vetro del diametro 37 mm; porosità 1µm mentre per la fase vapore si sono utilizzate fiale di amberlite e un flusso di aspirazione di 2 l/min.

### 5.1.1) Determinazione analitica degli Idrocarburi Policiclici Aromatici.

#### ☐ Metodo analitico di estrazione

##### **FIALE:**

Si pone il supporto in amberlite della fiala in palloncini a cuore; si estrae con 10 ml di una miscela toluene/diclorometano 50:50 V/v.

##### **FILTRI:**

Si adagiano i filtri sul fondo di beute da 50 ml; si estrae con 20 ml di una miscela toluene/diclorometano 50:50 V/v.

Si lascia in bagno ad ultrasuoni per 5 minuti e poi in congelatore per 48 ore.

Trascorsi i due giorni sonicare nuovamente per 5 minuti, quindi risciacquare con circa due ml di miscela toluene/diclorometano. Si trasferisce la soluzione estraente in palloncini a cuore, insieme alle soluzioni di lavaggio e si concentra mediante un leggero flusso di azoto ad un volume di circa 1 ml.

#### ☐ Purificazione dell'estratto

Si utilizzano delle colonnine in vetro SPE da 3 ml riempite con silice preventivamente disidratata in stufa a 200°C per 16 ore. Le colonnine sono condizionate con 4 ml circa della miscela estraente e successivamente si fa passare l'estratto concentrato nelle colonnine. Per ottenere un miglior recupero degli analiti dopo il passaggio dell'estratto concentrato si procede all'eluizione delle colonnine con ulteriori 3 aliquote da 3 ml di miscela estraente. Si evapora totalmente sotto leggero flusso di azoto e si riprende con 0.4 ml di soluzione H<sub>2</sub>O/Acetonitrile 50:50 V/v.

#### ☐ Condizioni strumentali

⇒ Cromatografo liquido HP 1100 con rivelatore DAD -UV-VIS e Fluorimetro equipaggiato con colonna cromatografica ChromSpher PAH part. 5 um, 250 mm X 4.6 mm o colonna equivalente.

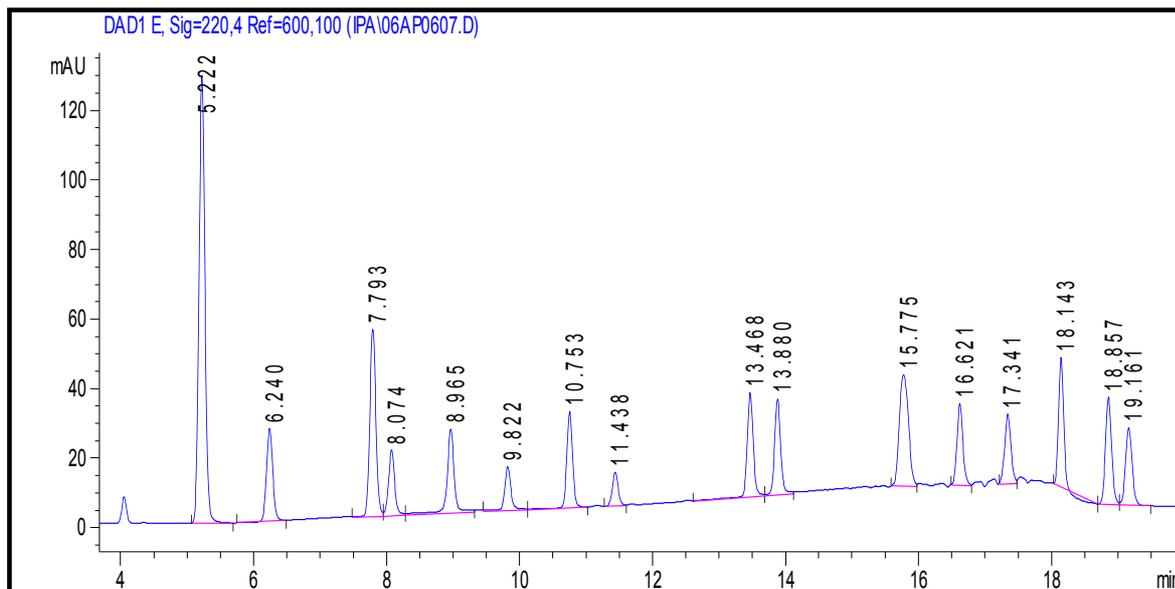
⇒ Flusso: 2 ml/min

- ⇒ Condizioni di eluizione: da 0 a 4 min corsa isocratica con 55% Acetonitrile e 45% H<sub>2</sub>O  
da 4 a 16.50 min gradiente fino a 100% Acetonitrile
- ⇒ Durata corsa: 20 minuti
- ⇒ Iniezione: mediante autocampionatore con loop da 100 microlitri
- ⇒ Lunghezze d'onda di misura:

**Tabella 4:** lunghezze d'onda di misura degli IPA

ANALITA	RIVELATORE	Lunghezza d'onda di assorbimento (nm)	Lunghezza d'onda di eccitazione (nm)	Lunghezza d'onda di emissione (nm)
Naftalene	UV - Vis	220		
Acenaftilene	UV - Vis	230		
Acenaftene	UV - Vis	230		
Fluorene	UV - Vis	270		
Fenantrene	UV - Vis	250		
Antracene	Fluorimetro		340	425
Fluorantene	Fluorimetro		340	425
Pirene	Fluorimetro		340	425
Benzo(a)Antracene	Fluorimetro		340	425
Crisene	UV - Vis	270		
Benzo(b)Fluorantene	Fluorimetro		340	425
Benzo(k)Fluorantene	Fluorimetro		340	425
Benzo(a)Pirene	Fluorimetro		340	425
Dibenzo(a,h)Antacene	Fluorimetro		340	425
Benzo(g,h,i)Perilene	Fluorimetro		340	425
Indeno(1,2,3-c,d)Pirene	UV - Vis	250		

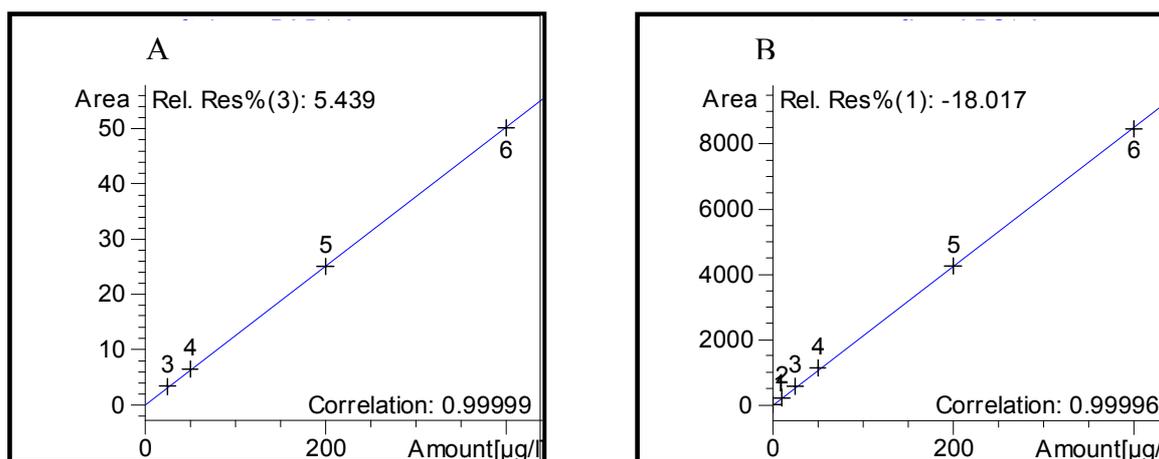
Il tracciato cromatografico esemplificativo di quanto si può ottenere con la procedura descritta è riportato di seguito in figura 1:



**Figura 1:** Cromatogramma relativo al rivelatore UV - Vis

il cromatogramma è relativo al solo rivelatore UV – Vis impostato a 220 nm; l’ordine di uscita degli analiti è lo stesso indicato nella tabella di cui sopra.

Nelle figure successive vengono mostrate a titolo di esempio due rette di calibrazione: quella denominata A è relativa agli analiti quantificati con il rivelatore UV – Vis il cui range è compreso tra 25 e 200 µg/l, la B è relativa agli analiti quantificati mediante fluorimetro; il range va da 0,5 a 50 µg/l.



**Figura 2:** Rette di Calibrazione.

## 5.2) N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina (6PPD) e N-isopropil-N-fenil-p-fenilendiammina (IPPD)

Captazione mediante filtrazione su membrana in fibra di vetro impregnata con una soluzione di acido fosforico ( $H_3PO_4$ ) ad un flusso di aspirazione di 3 l/min e successiva analisi quantitativa con HPLC e rivelatore spettrofotometrico.

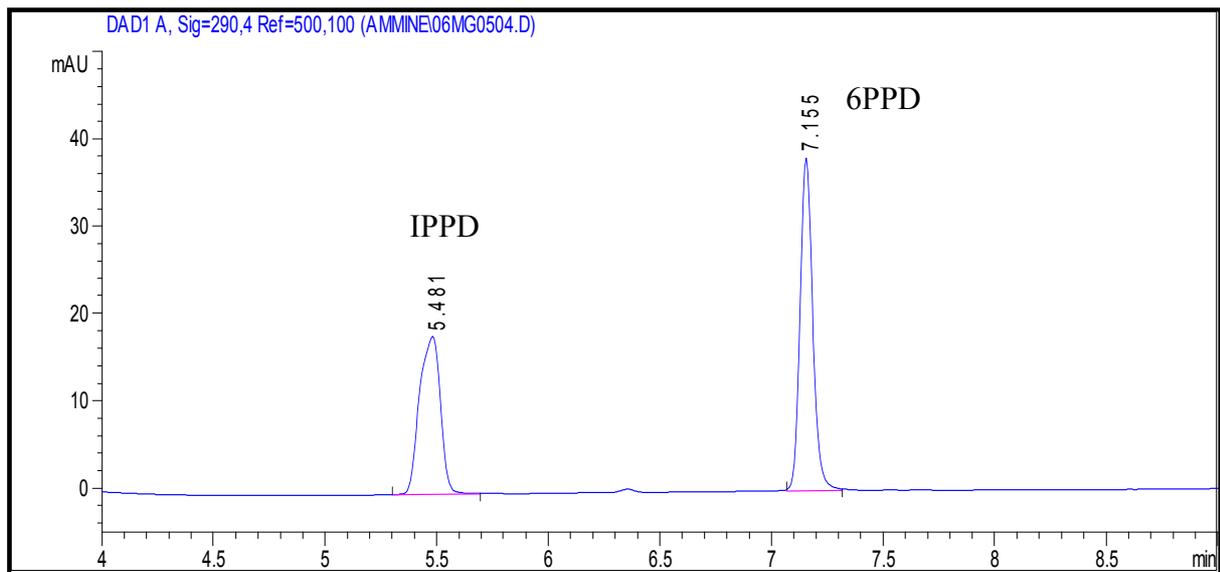
### 5.2.1) Determinazione analitica delle parafenilendiammine.

#### ☐ Metodo analitico di estrazione

Il filtro in fibra di vetro impregnato prima del campionamento con 0,5 ml di  $H_3PO_4$  0,26N viene posto in una beuta con tappo da 50 ml ed eluito con 2 ml di soluzione 75/25 (v/v) di tampone  $H_3PO_4$ /acetonitrile. La soluzione eluente viene poi direttamente iniettata allo strumento.

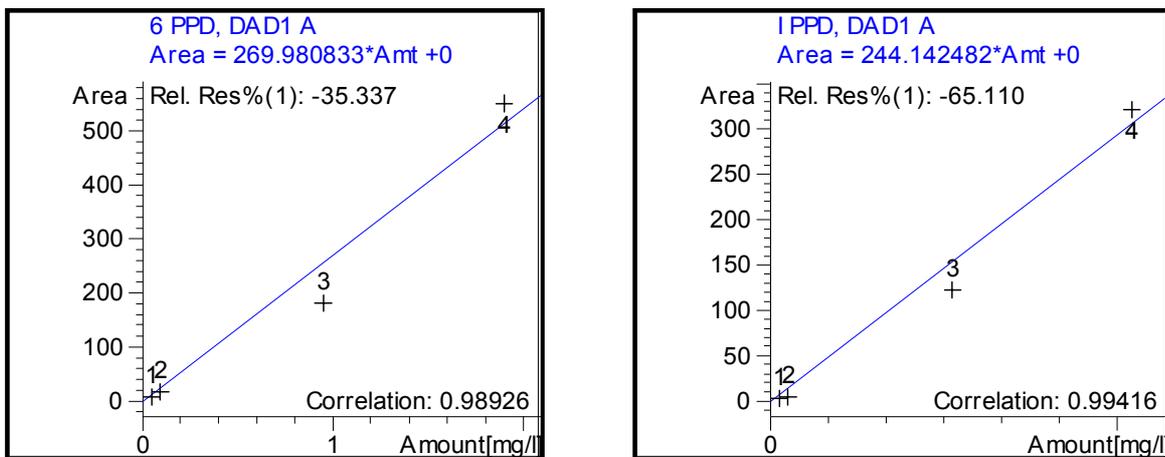
#### ☐ Condizioni strumentali

- ⇒ Cromatografo liquido HP 1100 con rivelatore DAD -UV-VIS equipaggiato con colonna cromatografica Alltima C18 part. 3  $\mu$ m, 150 mm X 4.6 mm o colonna equivalente.
- ⇒ Flusso: 0,5 ml/min
- ⇒ Condizioni di eluizione: a 0 minuti 75% Tampone  $H_3PO_4$  e 25% Acetonitrile  
a 10 min 100% Acetonitrile
- ⇒ Durata corsa: 10 minuti
- ⇒ Iniezione: mediante autocampionatore con loop da 20 microlitri
- ⇒ Lunghezza d'onda di misura: 290 nm.



**Figura 3:** Cromatogramma relativo alle 2 parafenilendiammine di interesse.

Le rette di calibrazione, mostrate in figura 4, sono comprese tra 0.05 e 1 mg/l.



**Figura 4:** rette di calibrazione.

### **5.3) Particelle Inalabili**

Captazione delle polveri per filtrazione su membrana di nitrato di cellulosa; determinazione gravimetrica dopo taratura e condizionamento della membrana.

La norma UNI-EN 481 del 1994, cui fa riferimento il D.Lgs 25/02, definisce la frazione inalabile delle particelle come “la frazione in massa delle particelle aerodisperse totali che viene inalata attraverso il naso e la bocca”, con diametro medio pari a 100 µm.

### **5.4) Sostanze organiche volatili - SOV**

Si è proceduto con un adsorbimento su fiale di carbone attivo e successivo desadsorbimento con solfuro di carbonio. La quantificazione è stata eseguita mediante gascromatografia con spettrofotometro di massa.

I composti ricercati durante le analisi sono stati i seguenti: 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,3,5 –trimetilbenzene, Benzene, Cloroformio, Etilbenzene, Isobutilacetato, Isopropilbenzene, n-Butilacetato, n-Propilbenzene, Stirene, Tetracloroetilene, Toluene, T.ricloroetilene, Xileni.

### **5.5) 1,3-Butadiene**

Captazione dell'aria ambientale in sacchi tedlar con flusso di aspirazione di circa 0.2 l/min e successiva determinazione quantitativa con tecnica gascromatografica e spettrofotometro di massa a trappola ionica.

**Tabella.5:** Classificazione ed etichettatura delle sostanze organiche volatili.

SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI	CAS	FRASI DI RISCHIO	CANCEROGENICITA'		
			ACGIH	IARC	CEE
1,1,1,-Tricloroetano	71-55-6	R: 20-59	A4	3	
1,2-dicloroetano	107-06-2	R: 45-11-36/37/38-22	A4	2B	R45 Cat.2
1,3,5 -Trimetilbenzene	25551-13-7				
Benzene	71-43-2	R: 45-11-48/23/24/25	A1	1	R45 Cat.1
Cloroformio	67-66-3	R: 22-38-40-48/20/22-46	A3	2B	R40 Cat.3
Etilbenzene	100-41-4	R: 11-20	A3	2B	
Isobutilacetato	110-19-0	R: 11-66			
Isopropilbenzene (cumene)	98-82-8	R: 10-37-51/53-65			
n-Butilacetato	123-86-4	R: 10-66-67			
n-Propilbenzene	103-65-1	R: 10-37-51/53-65			
tirene	100-42-5	R:10-20-36/38	A4	2B	
Percloroetilene	127-18-4	R: 40-51/53	A3	2A	R40 Cat.3
Toluene	108-88-3	R: 11-20/48-38-63-65-67	A4	3	
tricloroetilene	79-01-6	R: 45-36/38-52/53-67-68	A5	2A	R45 Cat.2
Xileni	1330-20-7	R: 10-20/21-38	A4	3	
1,3-Butadiene	106-99-0	R: 45-46-12	A2	2A	R45

Le concentrazioni in aria sono così espresse:

- **Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)** in nanogrammi per metro cubo (ng/m<sup>3</sup>);
- **IPPD e 6PPD** in microgrammi per metro cubo (µg/m<sup>3</sup>);
- **Le sostanze organiche volatili (SOV), 1,3 Butadiene e le polveri inalabili** in milligrammi per metro cubo (mg/m<sup>3</sup>);

e sono normalizzate alle seguenti condizioni: **T = 298 K P = 1013 mbar.**

## 6) MONITORAGGI AMBIENTALI: RISULTATI

I dati raccolti sono stati trattati come relativi ad un **gruppo omogeneo di lavoratori esposti per le attività di stampaggio gomma**.

Si considera, quindi, valida l'ipotesi di una distribuzione dei risultati di tipo log-normale caratterizzata da una **Media Geometrica (MG)**, della quale si indicano anche gli **intervalli di confidenza (IC) al 90%** tramite **test T di Student**, la **deviazione geometrica standard (DGS)** e il valore del **95° percentile**.

Nella tabella 6, sono riportati i risultati di tutti i prelievi personali di **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**, eseguiti sugli addetti delle presse di tutte le ditte del comparto in studio.

Nella prima colonna della tabella sono riportate le somme dei 16 composti ricercati per ogni prelievo. Viene inoltre riportato il valore della somma dei 6 composti classificati ufficialmente R45, e il valore del BaP per ogni campione

Nella tabella 7, sono riportati i risultati delle elaborazioni statistiche dei dati della tabella 6.

**TABELLA 6:** campioni personali di IPA degli addetti alle presse

NUMERO CAMPIONE	IPA TOTALI ng/m <sup>3</sup>	IPA R45 ng/m <sup>3</sup>	BaP ng/m <sup>3</sup>
1	1151	25	1,1
2	650	16	1,0
3	929	25	0,8
4	1180	418	9,6
5	912	21	1,0
6	826	14	0,5
7	578	8,0	0,3
8	175	4,0	0,1
9	109	6,0	0,2
10	350	15	1,1
11	116	9,7	0,7
12	183	4,9	0,2
13	1100	13	2,0
14	566	15	2,1
15	412	12	2,5
16	267	14	2,7
17	371	8,7	0,9
18	112	2,4	0,2
19	2221	8,9	0,2
20	81	7,0	0,3
21	210	10	0,3
22	559	9,0	0,3

**TABELLA 7:** elaborazione statistica dei campioni personali di IPA degli addetti alle presse

	IPA TOT	IPA R45	BaP
Numero campioni	22	22	22
MEDIA ARITMETICA (ng/m <sup>3</sup> )	594	30	1,3
MEDIA GEOMETRICA (ng/m <sup>3</sup> )	410	12	0,7
IC 90%	291-576	8-17	0.4-1.0
DSG	2,5	2,7	3,1
95°PERCENTILE (ng/m <sup>3</sup> )	1179	25	2.7
VALORE MINIMO (ng/m <sup>3</sup> )	81	2,4	0,1
VALORE MASSIMO (ng/m <sup>3</sup> )	2221	418	9,6

I valori di IPA TOTALI (somma dei sedici IPA ricercati) a cui sono esposti i pressisti del comparto sono compresi tra 81 e 2221 ng/m<sup>3</sup>, con valori di media geometrica di 410 ng/m<sup>3</sup> (IC 90% 291-576) e con una deviazione geometrica standard DGS pari a 2.5.

La percentuale di IPA cancerogeni (R45) rispetto agli IPA totali è di circa il 2,9%.

Tali valori sono sicuramente da ritenersi superiori ai valori ai quali è esposta la popolazione generale.

In tabella 8 si riportano i dati delle medie annuali di IPA (ng/m<sup>3</sup>) caratteristici per un certo numero di siti in Europa tratta da "Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH )-Position Paper Annexes" July 27th 2001, the Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

**Tabella 8:** Sintesi di dati tipici europei di concentrazione di IPA espressi in ng/m<sup>3</sup> come medie annuali.

IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI	SITI DI FONDO	SITI RURALI	SITI URBANI	SITI URBANI CON INTENSO TRAFFICO
Acenaftilene	0.01	0.3-2.6		
Acenaftene	0.01			
Antracene	n.d. <sup>1</sup>	0.04-15		0.2-0.6
Benzo (a)antracene	0.001 -0.02	0.01-0.9	0.2-1.3	0.6-4.2
Benzo (a)pirene	0.02	0.02-1.6	0.4-2	0.7-3.1
Benzo (b)fluorantene	0.001-0.01	0.04-0.6		
Benzo (ghi)perilene	0.01	0.15-1.0	0.5-2.8	1-4.7
Benzo (k)fluorantene		0.04-0.32	0.2-1	
Crisene		0.02-4.4	0.3-2.2	
Dibenzo (a,h)antracene	n.d. <sup>1</sup>	0.02-1.1	0.06-0.3	0.1-0.4
Fenantrene	0.1-0.3	0.42-150		
Fluorantene	0.14	0.04-7.4		
Fluorene	0.2-0.4	0.3-46		9.9-16.7
Indeno[1,2,3-cd]pirene	0.02-0.04	0.04-0.21	0.3-2.1	1.3-2.6
Naftalene	1-2.5	0.3-10		
Pirene	0.08	0.1-6.1	0.24-1.2	9.2-15

<sup>1</sup> non determinato

Nella tabella 9 sono riportati i dati di **polveri inalabili**, rilevati nei reparti di vulcanizzazione delle ditte del comparto. Sono inoltre riportati i risultati dell'elaborazione statistica dei relativi dati.

**TABELLA 9:** campioni di polveri inalabili degli addetti alle presse

NUMERO CAMPIONE	Polveri inalabili (mg/m <sup>3</sup> )
1	0,61
2	0,55
3	0,70
4	0,51
5	0,71
6	0,25
7	0,41
8	0,31
9	0,30
10	1,4
11	1,1
12	0,80
13	1,9
14	0,90
15	0,90
16	0,40
17	0,42
18	0,29
19	0,41
20	0,28
21	1,3
22	0,62
23	1,12
24	0,71
25	0,44
26	0,87
27	0,21
28	0,24
29	0,19
30	0,21

Numero campioni	30
MEDIA ARITMETICA (mg/m <sup>3</sup> )	0,64
MEDIA GEOMETRICA (mg/m <sup>3</sup> )	0,53
IC 90% (mg/m <sup>3</sup> )	0,43-0,63
DSG	1,9
95°PERCENTILE (mg/m <sup>3</sup> )	1.36
VALORE MINIMO (mg/m <sup>3</sup> )	0,19
VALORE MASSIMO (mg/m <sup>3</sup> )	1,9

I valori di polveri inalabili rilevati nei reparti di vulcanizzazione delle ditte del comparto sono compresi tra 0.19 e 1.9 mg/m<sup>3</sup>, con valori di media geometrica di 0.53 mg/m<sup>3</sup> (IC 90% 0.43-0.63 mg/m<sup>3</sup>) e con una deviazione geometrica standard DGS pari a 1.9.

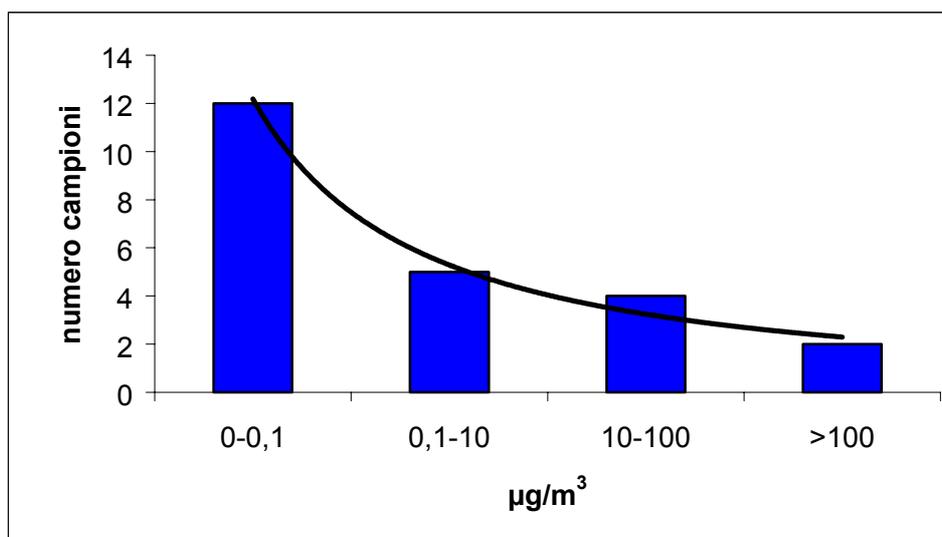
Infine nella tabella sottostante sono riportati i valori di **parafenilendiammine (6PPD e IPPD)** ottenuti per le ditte del comparto:

**TABELLA 10:** campioni di parafenilendiammine per le ditte del comparto

NUMERO CAMPIONE	TIPOLOGIA DI CAMPIONE	6 PPD (µg/m <sup>3</sup> )	IPPD (µg/m <sup>3</sup> )
1	P	< 0,10	37,5
2	P	< 0,10	307
3	A	< 0,10	< 0,10
4	A	< 0,10	0,30
5	P	< 0,10	< 0,10
6	A	< 0,10	< 0,10
7	A	< 0,10	< 0,10
8	A	0,18	374
9	P	< 0,10	12
10	P	< 0,10	73
11	P	< 0,10	28
12	A	0,11	7,8
13	A	0,14	1,9
14	A	0,16	3,4
15	P	< 0,10	< 0,10
16	P	< 0,10	< 0,10
17	P	< 0,10	< 0,10
18	A	< 0,10	< 0,10
19	A	< 0,10	< 0,10
20	A	< 0,10	< 0,10
21	P	2,92	< 0,10
22	P	2,86	0,30
23	P	< 0,10	< 0,10

I dati ottenuti, come si può notare dalla diversa tipologia di campionamento, non sono rappresentativi di un gruppo omogeneo per cui non possono essere sottoposti ad elaborazione statistica; in ogni modo si evince, laddove le due sostanze sono presenti in

concentrazione maggiore al limite di rilevabilità strumentale, una netta predominanza della IPPD rispetto alla 6PPD. Questo dato, trova ulteriore conferma dal confronto dei dati in tabella con le schede di sicurezza delle mescole in uso nelle giornate di campionamento: per ogni miscela usata si è trovato nella corrispondente scheda un tenore di IPPD intorno al 3%, mentre non è emerso nessun dato rilevante per quanto riguarda la 6PPD. Riportiamo in un istogramma l'andamento dei valori della IPPD nei campioni prelevati presso le ditte, (fig.5).



**Fig. 5:** distribuzione dei valori di IPPD rilevati

I valori di IPPD relativi ai campionamenti personali indicano un livello di esposizione maggiore rispetto a quelli ambientali: questo indica l'obbligo da parte degli addetti del settore di utilizzare opportuni DPI per proteggersi da queste sostanze sensibilizzanti e irritanti.

Il monitoraggio ambientale delle **sostanze organiche volatili (SOV)** ha evidenziato una concentrazione negli ambienti di lavoro molto bassa con la maggior parte dei composti al di sotto dei rispettivi limiti di quantificazione. Inoltre non è stata rilevata la presenza di **1,3 Butadiene** nei reparti di vulcanizzazione delle ditte oggetto delle indagini.

## 7) CONSIDERAZIONI FINALI

Vengono qui riassunte le valutazioni tecniche su impianti e processi di lavorazione di tutte le ditte esaminate e sono elaborati alcuni indicatori desunti dai sopralluoghi con le concentrazioni misurate relativamente agli IPA.

L'attività di sopralluogo nelle singole unità produttive è stata finalizzata alla scelta dei punti di monitoraggio e alla raccolta di informazioni circa gli ambienti di lavoro, gli impianti di produzione, i sistemi di ventilazione adottati e le condizioni igienico ambientali dei reparti. Dette informazioni sono state elaborate e si è proceduto ad assegnare un punteggio compreso tra 1 e 4 per ogni criterio di valutazione considerati durante i sopralluoghi.

1	2	3	4
NEGATIVO	MEDIOCRE	SUFFICIENTE	BUONO

Per tutte le ditte si è espresso un giudizio sui seguenti criteri di valutazione:

- |            |   |
|------------|---|
| <b>I</b>   | Presenza aspirazioni sulle presse;  |
| <b>II</b>  | Confinamento delle presse;  |
| <b>III</b> | Geometria aspirazioni rispetto alla conformazione stampi e aspirazioni sorgenti secondarie; |
| <b>IV</b>  | Stato degli impianti;   |
| <b>V</b>   | Percezione soggettiva della qualità ambientale.   |

Nella tabella 11, sono riportati i punteggi attribuiti ad ogni criterio di valutazione alle singole ditte.

**TABELLA 11:** elaborazioni evidenze dei sopralluoghi.

<b>DITTE</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>PUNTEGGIO TOTALE</b>	<b>PUNTEGGIO MEDIO</b>
<b>DITTA H</b>	4	4	3	3	4	18	3,6
<b>DITTA A</b>	4	4	3	3	3	17	3,4
<b>DITTA C</b>	4	4	3	3	3	17	3,4
<b>DITTA L</b>	3	3	3	2	3	14	2,8
<b>DITTA E</b>	4	1	2	2	3	12	2,4
<b>DITTA B</b>	4	1	2	1	1	9	1,8
<b>DITTA D</b>	4	1	2	1	1	9	1,8
<b>DITTA I</b>	3	2	2	1	1	9	1,8

Si è espresso un giudizio globale basato sulle informazioni acquisite nel corso dei sopralluoghi attraverso la sommatoria dei singoli punteggi e la media aritmetica finale.

Successivamente sono state messe la valutazione qualitativa delle evidenze dei sopralluoghi, espresse con il punteggio totale (o la media) con i valori della medie aritmetiche delle concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici totali (IPA TOTALI) e il valore massimo, misurati nelle singole ditte mediante prelievi di tipo personale (tabella 12).

**TABELLA 12:** confronto tra sopralluoghi e monitoraggi ambientali.

<b>DITTA</b>	<b>PUNTEGGIO MEDIO</b>	<b>MEDIA ARITMETICA IPA( ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>VALORE MASSIMO IPA(ng/m<sup>3</sup>)</b>
<b>DITTA H</b>	<b>3,6</b>	<b>283</b>	<b>559</b>
<b>DITTA A</b>	<b>3,4</b>	<b>190</b>	<b>350</b>
<b>DITTA C</b>	<b>3,4</b>	<b>543</b>	<b>1100</b>
<b>DITTA L</b>	<b>2,8</b>	<b>910</b>	<b>1151</b>
<b>DITTA E</b>	<b>2,4</b>	<b>526</b>	<b>826</b>
<b>DITTA B</b>	<b>1,8</b>	<b>798</b>	<b>1180</b>
<b>DITTA D</b>	<b>1,8</b>	<b>1084</b>	<b>1913</b>
<b>DITTA I</b>	<b>1,8</b>	<b>1167</b>	<b>2221</b>

Dal confronto emerge chiaramente come le condizioni osservate attraverso check list negli ambienti di lavoro, influiscono sul livello di esposizione professionale ad agenti chimici presenti o prodotti durante il ciclo produttivo.

Infatti, in linea generale si può affermare che c'è una buona correlazione tra l'efficienza dei sistemi di prevenzione adottati e la concentrazione di inquinanti aerodispersi: un punteggio maggiore ottenuto durante i sopralluoghi, corrisponde ad una concentrazione di IPA totali minore e quindi ad un'esposizione professionale più contenuta.

Sono quindi da considerare prioritari interventi di migliorie tecnologiche per le ditte B, D e I, in particolare per quanto riguarda il confinamento delle presse e i sistemi di aspirazione localizzati; più in generale per tutte le aziende si raccomanda una più attenta applicazione delle procedure di pulizia e manutenzione ordinaria degli impianti.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] [www.cdc.gov/niosh](http://www.cdc.gov/niosh).
- [2] D.Lgs. 25 del 2002.
- [3] Norma 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. 1997.
- [4] Vermeulen R, Bos RP, Pertijis J, Kromhout H. Exposure related mutagens in urine of rubber workers associated with inhalable particulate and dermal exposure. *Occup Environ Med*. 2003 Feb;60(2):97-103.
- [5] Vermeulen R, Bos RP, de Hartog J, van Drooge H, Kromhout H. Mutagenic profile of rubber dust and fume exposure in two rubber tire companies. *Mutat Res*. 2000 Jul 10;468(2):165-71.
- [6] Fracasso ME . Exposure to mutagenic airborne particulate in a rubber manufacturing plant. *Mutat Res*. 1999 Apr 26;441(1):43-51.
- [7] Monarca S. Monitoring airborne genotoxicants in the rubber industry using genotoxicity tests and chemical analyses. *Mutat Res*. 2001 Feb 20;490(2):159-69.
- [8] ISPESL I profili di rischio nei comparti produttivi dell'artigianato, delle piccole e medie industrie e pubblici esercizi: Gomma (vulcanizzazione)- Dr. P. Ricci – Responsabile SPSAL – ASL Mantova 2003.
- [9] [www.cgil.it/salutesicurezza/Rischi%20da%20agenti%20chimici%20Manuale%20RLS.htm](http://www.cgil.it/salutesicurezza/Rischi%20da%20agenti%20chimici%20Manuale%20RLS.htm)
- [10] La valutazione dell'esposizione inalatoria agli idrocarburi policiclici aromatici e alle polveri inalabili negli addetti alla pavimentazione stradale: l'esperienza di Modena. *Risch-Bitumi* 14 ottobre 2004.