

## **I risultati del progetto**

di Roberto Riggio – Marco Fontana – Manuela Agnello

SS20.02 Struttura di Igiene Industriale - ARPA Piemonte

## **INTRODUZIONE**

La presente relazione riassume i risultati del progetto regionale mirato alla riduzione dell'esposizione nell'industria della gomma, ed in particolare del settore della produzione di pneumatici.

L'industria della gomma è classificata come produzione sicuramente cancerogena per l'uomo (classe 1) dall'Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC) dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, sulla base di studi epidemiologici che hanno dimostrato tra gli addetti consistenti eccessi di incidenza e morte in particolare per tumore del polmone, della vescica e di leucemia.

La possibilità di attribuire a specifici rischi gli eccessi tumorali osservati nei vari studi è limitata dall'elevato numero di sostanze chimiche cui sono esposti gli addetti di questo comparto, tra cui numerosi cancerogeni certi o sospetti.

All'esposizione professionale nel settore è inoltre correlata una maggiore incidenza di alcune patologie non cancerogene dell'apparato respiratorio e della cute.

La definizione completa del rischio chimico e cancerogeno nell'industria della gomma, compreso il settore della produzione di pneumatici, presenta numerose variabili. L'esposizione dei lavoratori nel settore varia, infatti, in funzione del progresso tecnologico, ovvero per l'evoluzione nel tempo dei composti utilizzati, della tipologia di manufatti, delle tecnologie produttive e per i sistemi di prevenzione adottati.

Nella valutazione del rischio associato al settore riveste particolare importanza l'esposizione, anche potenziale, a sostanze presenti come impurezze nelle materie prime e/o che si liberano durante i processi a caldo, cui vengono sottoposti, in varie fasi, i particolari di gomma durante il processo produttivo. In tale settore produttivo l'esposizione è quindi legata in particolare alla tipologia di mescole e additivi utilizzati, alle condizioni operative e ai sistemi di prevenzione adottati. L'esposizione contemporanea a numerosi composti richiede inoltre l'individuazione di parametri in grado di definire e caratterizzare l'esposizione e il rischio chimico, cancerogeno e/o mutageno, permettendo così la

valutazione dell'efficienza dei sistemi di prevenzione adottati, così come indicato anche dalla normativa vigente.

La complessità della situazione, che non permette di definire semplici indicatori di esposizione e tossicità, è segnalata anche in letteratura in numerosi lavori scientifici. Di particolare rilievo è la monografia della IARC del 1982 (e il suo aggiornamento del 1987) [4] che classifica come cancerogeno di categoria 1 la lavorazione del settore della gomma nel suo complesso, non riuscendo a definire e ad attribuire l'eccesso di mortalità per tumori a singole sostanze, se non in modo parziale. Rispetto alle informazioni reperibili nella monografia, il settore della produzione di manufatti in gomma ed in particolare della produzione di pneumatici, che costituisce nel panorama complessivo una delle principali realtà, ha apportato, anche in funzione delle evidenze epidemiologiche, alcune modifiche in quelle che sono le composizioni delle sostanze e delle impurezze presenti.

All'interno del comparto gomma può essere distinto il sotto-settore della produzione di pneumatici, per alcune specificità nell'organizzazione della produzione, raccolta in poche grandi industrie che impiegano complessivamente migliaia di lavoratori, per la tecnologia produttiva, caratterizzata dall'uso di grandi macchinari che non presentano importanti differenze tra le varie industrie del settore, per l'utilizzo di alcune materie prime, come il nerofumo o i polimeri olio estesi, usati prevalentemente nella produzione di pneumatici.

La valutazione dell'esposizione, delle sostanze presenti e delle tecnologie di prevenzione adottate intende, per quanto possibile, aggiornare la conoscenza scientifica sul settore allo stato attuale degli stabilimenti. Il progetto affronta in modo organico l'attività di produzione dei pneumatici nella Regione Piemonte, che trova nei territori delle ASL partecipanti al progetto 4 grandi stabilimenti.

Gli stabilimenti presenti nel progetto sono stati oggetto, negli ultimi anni, di numerosi interventi congiunti ASL - ARPA, in gran parte riconducibili all'attività di un precedente progetto di ricerca finalizzata alla caratterizzazione dell'esposizione ad agenti chimici, con particolare riferimento all'esposizione a solventi (eptano e ottano), per i reparti di confezionamento dei pneumatici crudi nei 4 stabilimenti. Altri interventi mirati sono stati finalizzati alla risoluzione di alcune problematiche tipiche delle aree di dosatura, preparazione mescole, banbury e di altri specifici reparti presenti negli stabilimenti.

La presente ricerca si inserisce, quindi, come continuazione al precedente progetto di ricerca finalizzata e all'attività istituzionale dei Servizi di Prevenzione delle ASL, con l'intento di estendere, in una seconda fase, il lavoro all'intero comparto della gomma.

Ha partecipato attivamente alla realizzazione del progetto, in modo continuativo o per alcuni specifici aspetti, tutto il personale assegnato alla struttura di Igiene Industriale di ARPA Piemonte, sia di ruolo che con contratti di collaborazione coordinata e continuativa, ed in particolare Roberto Riggio (referente del progetto per ARPA), il responsabile della SS20.02 Marco Fontana, Manuela Agnello, Paolo Fornetti, Gino Sanvido, Cristina Bertello, Anna Maria Scibelli, Maura Fenoglietto, Cristiana Saddi.

## DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ LAVORATIVE

Il processo di produzione dei pneumatici può essere, in riferimento alle problematiche di esposizione ad agenti chimici, così schematizzato:

- pesatura e insaccamento preparati: i vari componenti chimici vengono prima pesati e poi abbinati in funzione delle specifiche produttive delle plastiche che si devono ottenere. In questa fase vi è una presenza di agenti che possono presentare rischi soprattutto per l'inalazione ed il contatto con le polveri che si possono liberare da un numero molto ampio di sostanze e preparati (cariche, sostanze anti ossidanti, anti collanti, acceleranti, vulcanizzanti, attivanti, protettivi, ecc.);
- confezione mescole di gomma: la gomma e gli additivi vengono prima mescolati ed omogeneizzati a freddo per poi essere mescolate a caldo a temperature differenti. Durante il mescolamento a caldo vengono dosati, secondo un ordine prefissato, gli additivi in grado di conferire alla gomma particolari caratteristiche. L'esposizione è legata alle polveri, fumi e vapori che si possono liberare;
- preparazione semilavorati: il prodotto ottenuto dai reparti mescole viene trafilato o calandrato per ottenere dei semilavorati. Sono operazioni a caldo, che possono comportare anche la presenza di particolari solventi (ottani o eptani). Anche in questa fase è da prevedere una generazione di vapori e polveri;
- confezione e "finizione" dei pneumatici: le macchine di confezionamento e "finizione" dei pneumatici prevedono una presenza continua dell'operatore durante il loro funzionamento. La stesa del semilavorato è intervallata dalla 'benzinatura' che prevede l'utilizzo di apposito solvente (in genere ottano o eptano), in cui potrebbero essere presenti, come impurità, alcuni idrocarburi aromatici (p. es. benzene);
- vulcanizzazione pneumatici: in apposite presse viene eseguita a caldo la cottura del pneumatico, in modo da conferire al prodotto le caratteristiche finali. L'esposizione in queste fasi è legata allo sviluppo ed all'emissione di fumi e vapori dalle presse e dal successivo processo di raffreddamento;
- verifica e magazzino: in questa fase l'esposizione è legata al contatto cutaneo e al continuo rilascio di sostanze volatili dal pneumatico cotto.

I sopralluoghi effettuati presso gli stabilimenti, ed in particolare presso i reparti di magazzino materie prime, dosatura, miscelazione a caldo (banbury), calandratura e vulcanizzazione, hanno permesso di indirizzare prioritariamente l'intervento.

Per la tipologia di rischio, per il numero di lavoratori esposti o potenzialmente esposti, per le evidenze dei sopralluoghi e per la disponibilità di metodiche analitiche sono stati scelti i reparti di vulcanizzazione.

In tali reparti il pneumatico crudo, che proviene dai reparti di confezionamento, viene sottoposto a riscaldamento in camere di vulcanizzazione, che imprimono la forma definitiva al pneumatico. I tempi e le temperature raggiunte durante la fase di riscaldamento variano in funzione del tipo e della dimensione del pneumatico da vulcanizzare. In generale il range di temperatura varia tra 140 e 160°C, con punte anche più alte (intorno a 180°C), mentre i tempi di stampaggio variano da un minimo di 12 minuti, per i pneumatici per automobili, ad un massimo di 45-50 minuti, per i pneumatici per veicoli industriali. In alcuni reparti adibiti alla vulcanizzazione di pneumatici per automobili, le presse vengono caricate manualmente, mentre sono caricate automaticamente negli impianti più moderni. Lo scarico del pneumatico cotto, che rappresenta il momento di maggiore generazione di fumi di gomma calda, avviene quasi sempre in modo automatico, anche in reparti di non recentissima concezione. Costituiscono eccezione alcuni reparti di produzione di pneumatici sportivi e di ricostruzione del battistrada.

I reparti di vulcanizzazione, pur presentando in qualche caso un'elevata automazione, prevedono, la presenza e il presidio di numerosi lavoratori, sia per le normali operazioni di gestione del processo produttivo, che per una serie di operazioni ausiliarie che vengono effettuate con continuità lungo le linee, quali il trasporto tramite carrelli dei pneumatici crudi e in qualche caso anche di quelli cotti. Si segnala inoltre la presenza di apposite squadre (in alcuni casi ditte esterne) che, intervenendo sugli impianti assicurano la pulizia e la manutenzione degli stampi, interventi sui quadri elettrici, operazioni di ingrassaggio. Esistono, inoltre, una serie di operazioni, effettuate anche con una certa frequenza, che vengono svolte dagli operatori addetti agli impianti per risolvere problemi legati in particolare all'incollaggio del pneumatico nella camera di vulcanizzazione e di trasporto dei pneumatici lungo i tappeti di raffreddamento, in genere risolte con interventi a volte di breve durata ma a diretto contatto con il pneumatico caldo.

Questa variabilità nelle operazioni effettuate, non permette la definizione di profili di esposizione per ogni parametro e per ogni singola mansione, se non con un numero

esorbitante di campioni, in grado di valutare la variabilità dell'esposizione durante le singole operazioni: questo nonostante durante il progetto siano stati effettuati circa 500 campioni di aeriformi.

E' stata quindi preferita l'effettuazione di campioni ambientali, anche in considerazione delle necessità di identificare la distribuzione degli inquinanti negli ambienti di lavoro e di permettere, con l'analisi impiantistica effettuata dal Prof. Renato Rota del Politecnico di Milano, il confronto tra le diverse soluzioni di prevenzione adottati. Tale approccio, applicato con sistematicità presso le ditte, ha permesso di evidenziare differenze significative sia tra le aziende, sia tra i diversi reparti delle stesse aziende, individuando eventuali criticità e soluzioni impiantistiche utili per allontanare in modo adeguato gli inquinanti.

Le concentrazioni di polveri e di IPA totali, che permettono in genere un più esteso confronto tra le varie realtà, evidenziano differenze importanti tra i campioni nelle zone di normale presenza degli operatori (lungo le linee di vulcanizzazione) e i campioni effettuati presso altre aree, in particolare sulle passerelle presenti tra o superiormente alle linee di vulcanizzazione. I campioni ambientali prelevati in alcune sale presso le palazzine uffici degli stabilimenti monitorati sono stati utilizzati come valori di controllo, di fondo ambientale, per la valutazione degli IPA in quanto, come è noto, tali agenti sono inquinanti ubiquitari. I campionamenti di controllo sono stati effettuati con le stesse metodiche e nelle stesse giornate in cui si sono effettuati gli altri campionamenti di IPA e sono direttamente utilizzabili per un confronto. I risultati evidenziano concentrazioni medie per gli uffici decisamente inferiori rispetto a quelle riscontrate mediamente nei reparti e presso le aree di passerella, a dimostrazione che i livelli di IPA, presenti nelle aree di vulcanizzazione sono di origine professionale e non ambientale.

Oltre ai monitoraggi ambientali è stato costruito un database riportando, per le numerose sostanze e preparati utilizzati presso ogni stabilimento (circa 150 schede analizzate per ogni ditta), sia come materie prime che come prodotti ausiliari nella produzione, alcune delle informazioni reperibili nelle schede di sicurezza, i quantitativi usati e la tipologia di utilizzo. Inoltre è stata fatta un'analisi della documentazione scientifica riguardante il settore, sia per quel che riguarda le malattie correlate alla produzione della gomma, sia per ciò che concerne i livelli quantitativi e qualitativi di esposizione riscontrati in altri studi.

In tutti gli stabilimenti sono state acquisite sul campo informazioni utili a caratterizzare i flussi di emissione e individuare i parametri necessari alla definizione delle portate di aspirazione.

In particolare i tecnici ARPA hanno eseguito misure di temperatura a diverse quote sopra le presse e delle dimensioni degli impianti presenti. Tali misure sono state fornite al Prof. Rota per le successive valutazioni impiantistiche.

## **ANALISI BIBLIOGRAFICA**

Nelle informazioni reperibili in letteratura si è costatata ancora oggi la difficoltà, già segnalata nella monografia della IARC, di correlare l'esposizione a specifiche sostanze all'eccesso di patologie, non solo quelle tumorali, connesse al settore di produzione della gomma e trovare quindi efficaci indicatori di esposizione e valutazione del rischio.

### **Evidenze degli effetti cancerogeni**

Nella monografia IARC del 1982 viene indicato un eccesso di tumori per i lavoratori dell'industria della gomma. Gli studi epidemiologici mostrano infatti in genere un eccesso di mortalità per tutte le neoplasie, in particolare per il polmone, la vescica, la laringe, nonché per leucemia e mesotelioma.

C'è una evidenza sufficiente tra eccessi di tumori al polmone, allo stomaco e alla laringe nei lavoratori della gomma, ma una limitata evidenza per una esposizione causale a specifici agenti chimici [2, 3, 4, 24]

L'aumento del numero di casi del tumore dello stomaco è stato correlato all'esposizione a polveri nell'industria della gomma [2], mentre sono discordanti i dati sull'incidenza di tumore della prostata tra i lavoratori del settore [20, 24].

E' stato anche riscontrato un eccesso di tumori pleurici correlati, in parte, con la presenza di asbesto nel talco utilizzato nel recente passato [21].

Gli studi epidemiologici pubblicati dopo il 1982 continuano ad evidenziare un eccesso, seppur inferiore rispetto al passato, di neoplasie alla vescica e alla laringe, ma le informazioni presenti negli studi non permettono ancora oggi di identificare la correlazione tra specifica esposizione e cancro. Queste considerazioni sono estendibili, seppur in misura minore, per il tumore allo stomaco e all'esofago.

La maggiore incidenza di tumori alla vescica è stata correlata, in passato e nella monografia IARC, all'utilizzo di antiossidanti costituiti o contaminati da  $\beta$ -naftilamina e benzidina. Anche per gli addetti della gomma che non hanno mai lavorato con la  $\beta$ -naftilamina, studi recenti hanno messo in evidenza un eccesso di tumori della vescica, in alcuni casi associabile ad un'esposizione a o-toluidina e anilina o arilamine. Ciò indica come la modifica dei prodotti presenti nel settore, che ha avuto sicuramente un importante ruolo nel ridurre il rischio di tumore alla vescica, potrebbe non essere stato sufficiente ad



eliminarlo. L'eccesso di tale tumore viene anche messo in relazione allo sviluppo durante le lavorazioni di n-nitrosamine [16].

L'esposizione alle n-nitrosamine, sostanze che possono formarsi nel settore della gomma, è anche associata a una serie di neoplasie, quali il tumore dell'esofago, della cavità orale e della faringe [34].

Per la leucemia, l'eliminazione del benzene ne ha ridotto il rischio, ma si riporta tuttora un eccesso di tali patologie.

Per il tumore del polmone, si riscontra un rischio relativo maggiore del 50% in molte coorti.

I livelli di esposizione nel settore nei paesi industrializzati sono diminuiti negli ultimi anni, ma gli studi epidemiologici non dimostrano che tali livelli siano stati sufficienti ad un'eliminazione dell'eccesso di rischio per neoplasie [3].

## **Mutagenicità del particolato**

L'esposizione a composti mutageni nell'industria della gomma è stata studiata e dimostrata in numerosi lavori, analizzando la mutagenicità del particolato e le urine dei lavoratori, ma è ancora limitata l'associazione con alcuni componenti chimici responsabili di questa attività. La monografia IARC evidenziava, già nel 1982, che fumi di vulcanizzazione di gomme a base di Stirene-Butadiene, prelevati presso i reparti delle aziende o generati tramite simulazione in laboratorio, presentavano attività mutagena [4].

La vulcanizzazione ad alte temperature e pressioni genera agenti chimici attivi biologicamente, alcuni dei quali conosciuti come cancerogeni e/o mutageni. Risulta quindi un'associazione significativa tra esposizione nell'industria dei pneumatici ed effetti genotossici nei lavoratori esposti. I livelli riscontrati aumentano all'aumentare della durata dell'esposizione. I risultati positivi di vari test citogenetici effettuati, prova il potenziale genotossico di alcuni agenti chimici emessi durante la produzione di pneumatici. [36]

I livelli riscontrati indicano che ancora oggi, nonostante i progressi nella modifiche delle composizioni delle mescole e la riduzione dell'esposizione ottenuta con migliori sistemi di prevenzione e l'uso di dispositivi di protezione individuale, la lavorazione dell'industria della gomma espone potenzialmente a inquinanti e a miscele di composti con attività mutagena superiore a quella dei livelli di controllo. Queste considerazioni sono estendibili al settore analizzato nel progetto, perché riguardano in larga parte studi in aziende di produzione di pneumatici e con livelli di polverosità confrontabili con quelli riscontrati nel progetto [28]. La mutagenicità è legata in particolare alla frazione estraibile in diclorometano e cicloesano. Attività mutagena è stata riscontrata anche in test superficiali (wipe test) [14]. L'attività mutagena, nonostante livelli di polverosità relativamente bassi, è risultata elevata in particolare nelle operazioni di vulcanizzazione [28].

Due recenti studi italiani [7, 8] confermano un'aumentata attività mutagena del particolato presente in varie fasi della produzione di manufatti in gomma. In un lavoro [7] si suggerisce un approccio combinato tra caratterizzazione chimica (polveri, IPA e n-nitrosamine) degli aerodispersi e test biologici, al fine di monitorare l'attività mutagena nel settore della gomma. Anche il secondo studio [8] utilizza un approccio combinato chimico

(polveri, IPA e analisi qualitativa) e biologico e dimostra, in tutti i campioni, un diretto ed elevato potere mutageno (da 5 a 15 volte i valori dei controlli) nelle ditte analizzate.

Questi studi dimostrano quindi che, nonostante la sostituzione di numerosi agenti chimici, si conferma un'attività mutagenica del particolato presente nell'industria della gomma riscontrata, tra l'altro, in diverse fasi produttive.

L'esposizione ad agenti chimici, cancerogeni e/o mutageni nel settore di produzione di manufatti in gomma è correlata anche all'assorbimento cutaneo. Tale via di penetrazione degli inquinanti può infatti assumere, per alcune sostanze, anche un ruolo pari o superiore all'esposizione inalatoria.

La penetrazione dell'inquinante attraverso la cute può avvenire sia per contatto diretto con i materiali utilizzati sia per fenomeni di assorbimento di vapori e polveri che si possono depositare. La valutazione di tale aspetto non è di facile definizione e non esistono ad oggi metodiche tali da quantificare, in modo completo, la dose cutanea. Per particolari sostanze è possibile incrociare le informazioni che si possono ottenere con alcuni campioni cutanei (in genere effettuati tramite pads e lavaggio di superfici esposte con appositi solventi) con l'esposizione inalatoria e con parametri biologici.

In particolare l'esposizione a IPA è in genere accompagnata da fenomeni di assorbimento rilevanti. Nella produzione della gomma i livelli di mutagenicità in parametri biologici sono correlati all'esposizione inalatoria di particolato e ad un contributo significativo dell'assorbimento cutaneo sul totale della dose. ,

In generale si riscontra, soprattutto per le operazioni di manutenzione che possono costituire particolari attività critiche per quel che riguarda il contatto cutaneo con inquinanti, un diffuso utilizzo di creme barriera e dispositivi di protezione individuali.

## **Effetti non cancerogeni**

L'attività degli agenti chimici presenti nel settore non è solo potenzialmente cancerogena e/o mutagena, ma presenta anche effetti avversi legati alle note proprietà sensibilizzanti di molti prodotti utilizzati, nonché ad altre malattie collegate all'apparato respiratorio [4] e cutanee. L'esposizione nell'industria della gomma è associata in diversi studi, anche successivi alla pubblicazione della monografia della IARC, ad un eccesso di malattie dell'apparato respiratorio, in particolare per l'esposizione a polveri e fumi di gomma calda [4, 25]. In particolare sono stati riscontrati in lavoratori del settore eccessi elevati e significativi di rischio di asma e bronchiti. L'eccesso aumenta all'aumentare del numero di anni di esposizione, ma è significativo anche in soggetti giovani o anche esposti per pochi anni [25]. L'esposizione a polveri è anche correlata ad una diminuzione della capacità polmonare [4].

Eccesso di malattie cutanee, in particolare dermatiti della pelle e della mano [32], è associata alla presenza e utilizzo di IPPD e 6PPD, e di numerose altre parafenilendiammine, sostanze sensibilizzanti per contatto cutaneo [4].

L'esposizione cutanea è correlata al contatto diretto ed alla deposizione di particolato sulla cute, nonché al contatto con le superfici contaminate

## **Il controllo dell'esposizione**

L'industria della gomma è caratterizzata dall'esposizione a miscele complesse. Questa situazione è legata all'utilizzo di alcune centinaia di sostanze, come materie prime, semilavorati e additivi, nonché di quelle che si generano e si liberano a causa delle condizioni (temperatura e pressione) in cui avvengono alcune lavorazioni.

L'esposizione è caratterizzata in particolar modo dalle polveri delle sostanze impiegate nelle fasi di manipolazione, dosaggio e miscelazione e dai fumi e vapori di gomma calda nelle operazioni a caldo (banbury, trafilatura e calandratura, vulcanizzazione). Solventi e loro vapori sono la principale esposizione nelle fasi di assemblaggio. Ulteriori esposizioni a gas che continuano a liberarsi sono riscontrabili durante le operazioni di verifica e finitura.

La selezione di adeguati marcatori dell'esposizione, soprattutto in grado di definirne la relazione con il potenziale cancerogeno, è quindi di difficile individuazione. In alcuni studi l'utilizzo di test "non specifici" ha permesso di definire le proprietà tossiche dell'esposizione. In particolare test di mutagenicità, effettuati sul particolato, sia inalabile che depositato sulla cute, e sulle urine ha indicato un'attività mutagena nel settore, significativamente superiore a quella dei controlli.

La complessità e la diversità dell'esposizione ambientale, rendono molto difficile dal punto di vista analitico la valutazione dell'esposizione, e i dati riportati sono spesso incompleti e coprono solo alcune famiglie di composti chimici in alcune reparti [41].

Oltre cento composti sono stati identificati in aria uno studio italiano del 1983. [33]

La riduzione del rischio chimico, cancerogeno e/o mutageno nell'industria della gomma deve attraversare interventi che comportino un continuo miglioramento delle sostanze e dei preparati (come per esempio indicato dalla direttiva CE sull'eliminazione degli oli aromatici cancerogeni), sia per quel che riguarda i costituenti principali, le impurezze (IPA, monomeri) e i sottoprodotti che possono essere generati (p.es. anilina e altre ammine aromatiche generate dalla 6PPD, n-nitrosammine, ecc.), sino alla progettazione e gestione dei sistemi di prevenzione.

Le principali strategie per la riduzione dell'esposizione indicate in letteratura prevedono, per l'industria della gomma, l'eliminazione della sorgente inquinante (sostituendo la sostanza pericolosa con una che lo è meno) o la riduzione dell'emissione (utilizzando materiali predosati o in matrice), l'adozione di sistemi di prevenzione alla fonte

(aspirazione localizzata) e ventilazione generale dei reparti, eventuale utilizzo di Dispositivi di Protezione Individuale [38].

Poiché l'esposizione nell'industria della gomma è classificata come potenzialmente cancerogena per l'uomo, il principio ALARA (as low as reasonable achievable) dovrebbe essere utilizzato nel controllo dell'esposizione.

L'attività genotossica è in genere attribuita alla frazione organica delle miscele complesse presenti negli ambienti di lavoro [27].

Non sono stati definiti e identificati per i fumi e le polveri di gomma valori di NOAEL (no observed adverse effect level), cioè concentrazioni al di sotto delle quali non si sono osservati effetti avversi sulla salute. In Inghilterra il COSHH Regulations (Control of Substances Hazardous to Health) del 1999 indica che la concentrazione non dovrebbe superare il valore limite di MEL (maximal exposure limit) di 0,6 mg/m<sup>3</sup> per la frazione estraibile in cicloesano e che tale esposizione dovrebbe essere ridotta al valore più basso praticabile al di sotto del MEL, in quanto tali livelli sono da considerarsi limiti tecnici. Un'esposizione inferiore al limite MEL non può quindi essere di per sé considerata adeguata, in quanto l'esposizione deve essere ridotta comunque a valori più bassi ragionevolmente possibili [31].

In alcuni studi si evidenzia come i livelli più alti di frazione estraibile in cicloesano siano stati riscontrati nei reparti di vulcanizzazione [39]. Dai dati pubblicati in letteratura è possibile ricavare che la frazione estraibile in cicloesano nelle aree di vulcanizzazione è circa il 50% delle polveri [14, 37].

Numerosi studi hanno riscontrato concentrazioni di differenti n-nitrosamine nell'industria della gomma, in particolare liberate e formatesi durante le operazioni a caldo, ma presenti anche nelle aree di stoccaggio, probabilmente legate al rilascio di sostanze gassose che continua anche dopo il raffreddamento del materiale.

In particolare sono state riscontrate concentrazioni quantificabili di n-nitrosodibutilamina, n-nitrosodietanolamina, n-nitrosodietilamina, n-nitrosodimetilamina, n-nitrosodiisopropilamina, n-nitrosodipropilamina, n-nitrosomorfolina, n-nitrosopiperidina, n-nitroso-pirrolidina, n-nitrosometilfenilamina, n-nitrosoetilfenilamina.

I livelli di concentrazione variano tra 0,05 e 109 µg/m<sup>3</sup>, con presenze più diffuse di NDMA e NMOR.

Per queste sostanze esistono dei limiti di esposizione “tecnici” (TRK) tedeschi, cioè basati sulla fattibilità tecnologica, pari a 1 µg/m<sup>3</sup> per tutte le lavorazioni e 2,5 µg/m<sup>3</sup> per la vulcanizzazione, come somma delle n-nitrosoamine.

Alcuni precursori delle n-nitrosoamine sono stati identificati, quali per esempio Dimetilditiocarbammato di Zinco ZDMC, Dietilditiocarbammato ZDEC, solfuro di tetrametiltiurano TMTD, 2-(4-Morfolino) Tiobenzotiazolo MBS, così come altri composti, in genere appartenenti alle stesse famiglie chimiche (benzotiazoli, tiourani, sulfenammidi, ecc) e tuttora presenti nelle ditte del settore, ritenuti precursori delle n-nitrosoamine. [4, 5, 10, 11, 12].

## **IDENTIFICAZIONE E SCELTA DEGLI AGENTI RICERCATI**

Per le ragioni indicate nei paragrafi precedenti, un approccio realistico nel settore dovrebbe prevedere la ricerca e la quantificazione di idonei agenti o parametri in grado di definire, sapendo di rappresentare comunque un quadro non completo e parziale, validi indicatori di esposizione, sia quantitativi che qualitativi. Tali parametri dovrebbero essere scelti in funzione della praticabilità, della possibilità di essere correlati al processo produttivo, della loro capacità di rappresentare qualitativamente e quantitativamente l'esposizione, anche al fine di individuare possibili soluzioni e interventi di prevenzione.

In funzione delle disponibilità strumentali e della fattibilità analitica sono stati scelti alcuni parametri ritenuti significativi ai fini dell'esposizione.

Le polveri inalabili sono state scelte per rappresentare quantitativamente l'esposizione a fumi di gomma calda, in quanto dalle informazioni di letteratura si è riscontrato che in vulcanizzazione circa il 50% della polverosità costituisce tale frazione, che per motivi strumentali non è stato possibile determinare. La quantificazione di tale parametro è importante anche in relazione alla mutagenicità delle polveri presenti nell'industria della gomma (e della loro frazione estraibile sia in diclorometano che in cicloesano), così come ricavato dai dati di letteratura.

Gli IPA (16 IPA ricercati) sono stati utilizzati come principale indicatore della pericolosità relativa di fumi e vapori.

La IPPD e la 6PPD sono state scelte come indicatore di un'eventuale esposizione ad ammine aromatiche, comprese quelle cancerogene.

Altre metodiche non applicate nel seguente progetto, ma che possono trovare un valido e corretto utilizzo nell'analisi e nella caratterizzazione dell'esposizione, sono la frazione estraibile in cicloesano del particolato inalabile, la determinazione del solfuro di carbonio CS<sub>2</sub>, i test di mutagenicità sul particolato inalabile, la quantificazione delle n-nitrosoamine, nonché la stima dell'esposizione cutanea tramite pads cutanei e wipe test per la contaminazione delle superfici.

Per una caratterizzazione qualitativa validi strumenti si sono rivelati l'analisi dell'aria tal quale prelevata tramite canister (sono eventualmente utilizzabili altri strumenti idonei di prelievo di aria), che ha permesso di identificare numerose sostanze chimiche. Sempre utili alla determinazione degli agenti che si liberano durante il processo di vulcanizzazione



possono essere i test di cessione a caldo, analizzando qualitativamente i fumi e vapori sviluppati durante la simulazione in laboratorio del processo di vulcanizzazione.

## **Polveri inalabili**

Nelle polveri inalabili presenti nel comparto si concentrano numerose sostanze che possono comportare effetti dannosi per la salute umana.

Nel particolato sono contenuti i principali IPA classificati (anche provvisoriamente) come cancerogeni dalla CE (R45) o come probabili o possibili cancerogeni dalla IARC. Nelle polveri 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, come mostrato dall'analisi qualitativa dei fumi di vulcanizzazione e da studi scientifici.

Il valore delle polveri inalabili può essere utilizzato come indice dell'efficienza dei sistemi di prevenzione messi in atto dall'azienda (aspirazioni generali e localizzate), in un confronto relativo tra le diverse realtà del comparto. I valori riscontrati non possono essere confrontati con il limite per le polveri non diversamente classificate (TLV-TWA dell'ACGIH pari a 10 mg/m<sup>3</sup>), in quanto tale limite è applicabile solo per sostanze con bassa tossicità.

Le polveri del settore, comprese quelle della vulcanizzazione, non possono invece essere ricondotte a questa categoria anche in considerazione del fatto che, come detto già ampiamente argomentato nella presente relazione, è oramai accertato che il settore produttivo della gomma, pur essendo contraddistinto da una bassa polverosità, è caratterizzato da una importante pericolosità chimica non riconducibile ad una unica specie o famiglia chimica. Diversi studi hanno dimostrato che il particolato presente nei reparti è contraddistinto da effetti mutageni, decisamente superiori a quelli di controllo e/o ambientali.

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

Per quello che riguarda i fumi di vulcanizzazione esiste un limite tecnico di esposizione inglese, normalmente utilizzato come riferimento, pari a 0,6 mg/m<sup>3</sup> ed espresso come frazione estraibile in cicloesano, parametro che, per motivi tecnici, non è stato possibile verificare.

## **Idrocarburi Policiclici Aromatici**

Per idrocarburi policiclici aromatici si intende un'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 ed in molti solventi organici.

Nello stampaggio della gomma le fonti di origine degli IPA sono riconducibili sia a processi di degradazione termica, sia alla liberazione dalle materie prime delle mescole in lavorazione nelle presse (oli minerali plastificanti e nero di carbone), dove sono presenti come impurezze.

L'industria della gomma è caratterizzata da un'esposizione professionale a IPA, anche se in genere a livelli inferiori rispetto ad altri settori produttivi [2].

A causa della natura cancerogena certa o sospetta di numerosi IPA, l'esposizione a tali composti dovrebbe essere comunque ridotta al livello più basso possibile.

Le principali sorgenti di IPA nel comparto sono gli oli aromatici, gli elastomeri con plastificanti (elastomeri olio estesi) ed il nero di carbonio.

Sia i neri 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 e la resistenza all'abrasione. Circa il 90% del nero di carbonio prodotto è utilizzato per la produzione di pneumatici [2], dei quali costituiscono una parte importante sul totale della loro composizione. I neri di carbonio hanno generalmente un contenuto inferiore allo 0,1% di IPA e, nonostante siano comunque classificati dalla IARC in categoria 2B come possibili cancerogeni (inadeguata evidenza cancerogena per gli studi epidemiologici, sufficiente evidenza per gli studi sugli animali), ed esistano numerosi studi che indicano una serie di patologie associate all'esposizione a tali sostanze (in particolare legate all'apparato respiratorio), al punto che numerosi Enti individuano valori limite differenti, non sono ad oggi etichettati come sostanze pericolose ai sensi della normativa sulla classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio europea. La pericolosità dei neri di carbonio è associata alla presenza di IPA che possono essere resi biodisponibili attraverso eluizione [4].

Gli oli aromatici utilizzati sono classificati come R45 in quanto hanno un contenuto di IPA come frazione estraibile maggiore del 3%.

Gli elastomeri hanno un contenuto superiore allo 0,1% in peso di oli aromatici classificati cancerogeni con etichettatura R45, ma in generale al preparato non si applica la classificazione di cancerogenicità poiché, sulla base di quanto previsto dalla Direttiva 1999/45/CE art. 12 comma 2, i preparati non risultano pericolosi “nella forma in cui sono messi sul mercato”. Questo può introdurre una possibile sottostima del rischio in quanto, se può essere vero che nella forma commercializzata tali prodotti non presentino ad oggi proprietà pericolose, durante le fasi di lavorazione a caldo rilasciano numerosi composti, tra i quali eventuali monomeri e sicuramente una parte di IPA presenti negli oli. Vi è quindi, durante tali operazioni, la possibilità che agenti chimici possano liberarsi comportando un'esposizione professionale ad agenti chimici pericolosi. Tali prodotti vanno quindi considerati, durante il normale utilizzo nel settore di produzione dei pneumatici, come agenti chimici pericolosi, anche ai sensi dell'art. 72-ter della D.Lgs. 626/94 così come modificato dal D.Lgs. 25 del 2002.

L'evoluzione storica nella fabbricazione dei prodotti in gomma ha visto due dinamiche inverse nella definizione del contributo totale all'esposizione a questi agenti chimici. Da un lato la riduzione degli IPA legata all'utilizzo di neri di carbonio meno inquinati, con un contenuto di IPA totale inferiore allo 0,1% in peso, dall'altro l'aumento della percentuale di neri e l'utilizzo di oli minerali plastificanti nella composizione media del prodotto [4]. Alcune proposte di direttive europee allo studio propongono a partire dai prossimi anni l'obbligo di utilizzo di oli aromatici con di IPA inferiore al 3%, che porterà presumibilmente ad una riduzione dei livelli di esposizione.

Presso il laboratorio ARPA di Grugliasco è stato possibile quantificare 16 IPA, 7 dei quali classificati ufficialmente come cancerogeni (R45) o sospetti tali (R40) dalla normativa italiana, mentre altri 4 sono classificati provvisoriamente come cancerogeni dal Responsabile dell'Immissione sul Mercato, così come previsto dalla normativa in assenza di classificazione ufficiale. 8 dei 16 IPA ricercati sono anche classificati dalla IARC come probabili (classe 2A) o possibili cancerogeni (classe 2B). Nella tabella che segue sono riassunte le classificazioni ufficiali e provvisorie degli IPA ricercati.

TABELLA: classificazione e etichettatura dei singoli IPA ricercati

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	
<p>*: IPA con classificazione <b>provvisoria</b> 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.</p>					

## Ammine aromatiche

Particolare attenzione è stata data alla presenza nel ciclo produttivo di ammine aromatiche. Oramai non sono più presenti, neanche come impurezze, alcune ammine storiche ( $\beta$ -naftilamina), per le quali era certo e associabile un eccesso di tumori alla vescica nelle aziende della gomma.

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

- N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina (6PPD o DMBPPD)
- 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. Come per molte ammine, una delle primarie forme di assorbimento è la cute. Data la loro azione irritante e sensibilizzante per la pelle occorre evitare accuratamente il contatto cutaneo.

In precedenti interventi presso le aziende oggetto del comparto, era già stata messa in evidenza la presenza di alcune ammine aromatiche cancerogene. In particolare erano state identificate e quantificate la o-toluidina, p-cloro-o-toluidina, p-cloroanilina e 2,4 diamminotoluene, presenti come impurezze, anche se in quantitativi inferiori ai limiti di classificazione, nelle sostanze in uso presso gli stabilimenti. Il NIOSH raccomanda misure per ridurre al più basso valore possibile l'esposizione a o-toluidina e anilina.

Come detto le aril fenil parafenilendiammine utilizzate non presentano rischi oncologici, date le informazioni disponibili, ma problemi di sensibilizzazione, in particolare cutanea.

Durante i processi a caldo e nelle condizioni di vulcanizzazione, però, parte delle ammine aromatiche si decompongono rilasciando eventuali altre sostanze, come anche segnalato in letteratura. Tra i composti individuati e che possono liberarsi in seguito a degradazione termica, di particolare interesse risultano essere l'anilina e suoi derivati, riscontrati praticamente in tutti i campioni di analisi qualitativa prelevati presso gli stabilimenti.

Durante il progetto si segnala inoltre da parte di un produttore la scelta di sostituire un preparato, costituito da una miscela di diaril parafenilediammine (non meglio

specificato) con la 6 PPD. Tale scelta si inserisce nel quadro di una possibile riduzione di eventuali impurezze che possono essere presenti nei prodotti utilizzati e sicuramente risponde alla necessità di una maggiore chiarezza sulle informazioni chimiche e tossicologiche delle sostanze impiegate.

## CAMPIONAMENTO E ANALISI DEGLI INQUINANTI

### Metodi di prelievo

#### Prelievi 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.

#### Prelievi 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:

- ⇒ *sistemi di captazione degli inquinanti* (membrane filtranti, fiale adsorbenti, soluzioni di assorbimento);
- ⇒ *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 degli inquinanti di seguito indicati sono stati utilizzati metodi di prelievo ed analisi che fanno riferimento a metodiche ufficiali di enti nazionali e internazionali di ricerca o articoli scientifici di letteratura.

## **Determinazione delle polveri inalabili**

### **☐ Metodo di campionamento**

Il metodo di campionamento di riferimento è il NIOSH n°0500 [45]:

Il sistema di captazione è formato da un filtro in nitrato di cellulosa (NCE) di 37 mm di diametro e 0.5 µm di diametro dei pori.

Il flusso di campionamento è impostato a 3 l/min; la durata minima di campionamento è stata di circa 240 minuti.

I filtri, al termine del campionamento, non necessitano di particolari attenzioni e possono essere conservati alla luce e a temperatura ambiente; occorre, in ogni modo, mantenerli il più possibile al riparo dall'umidità.

### **☐ Metodo di analisi**

Il metodo, messo a punto dai laboratori di ARPA PIEMONTE, è in parte tratto dal metodo NIOSH n°0500 [45].

I filtri vengono condizionati e in seguito analizzati mediante determinazione gravimetrica.

Per minimizzare le oscillazioni delle pesate dovute soprattutto all'umidità, ogni serie di filtri viene pesata insieme ad un numero determinato di filtri "bianchi" (almeno 3 per ogni serie) il cui valore medio verrà utilizzato come valore di riferimento per i campioni.



## Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

### ❑ Metodo di campionamento

Il metodo di campionamento di riferimento è il NIOSH n°5506 [43]:

Il sistema di captazione è formato da un corpo costituito da un filtro in fibra di vetro di 37 mm di diametro e 2 µm di diametro dei pori su cui si adsorbono gli IPA più pesanti, ossia quelli in *fase particellare* e da una fiala con supporto in amberlite denominata XAD-2 su cui si adsorbono gli IPA definiti più leggeri o in *fase vapore*.

E' stata scelta una durata minima di campionamento pari a circa 240 minuti, in relazione dei livelli attesi e dei limiti di rilevabilità strumentale.

Terminato il prelievo, i campioni devono essere collocati lontano da fonti di luce e calore poiché gli IPA possono degradarsi per mezzo dei raggi UV e delle alte temperature.

### ❑ Metodo di analisi

Il metodo, messo a punto dai laboratori di ARPA PIEMONTE, è in parte tratto dal metodo NIOSH n° 5506 [43].

## FASE DI ESTRAZIONE

### **FIALE:**

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

### **FILTRI:**

Si adagiano i filtri sul fondo di apposite beute da 50 ml, aggiungendo 20 ml di miscela toluene/diclorometano 50:50 V/v.

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

Trascorsi i due giorni si sonica nuovamente per 5 minuti, quindi si risciacqua con circa 2 ml di miscela toluene/diclorometano. Trasferita la miscela estraente in palloncini a cuore puliti, si uniscono le soluzioni di lavaggio alla soluzione estraente e si concentra mediante leggero flusso di azoto fino a circa 1 ml.

## PURIFICAZIONE DELL'ESTRATTO

Vengono utilizzate delle colonnine in vetro SPE da 3 ml riempite con silice preventivamente disidratata in stufa a 200°C per 16 ore. Condizionate le colonnine con 4 ml circa della miscela estraente, si fa passare successivamente l'estratto concentrato a 1 ml nelle colonnine (almeno 2 in serie). Per ottenere un miglior recupero degli analiti di interesse dopo il passaggio dell'estratto concentrato le colonnine vengono eluite con ulteriori 3 aliquote da 3 ml di miscela. Evaporata totalmente sotto leggero flusso di azoto e ripreso con 0.4 ml di soluzione H<sub>2</sub>O/Acetonitrile 50:50 V/v, si stocca in vials da 2 ml munite di riduttore per poi iniettare nello strumento.

## CONDIZIONI STRUMENTALI

- ⇒ Cromatografo liquido HP 1100 con rivelatore DAD-UV-VIS e Fluorimetro equipaggiato con colonna cromatografica ChromSpher PAH part. 5 µm, 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:

### **Determinazione delle parafenilendiammine (I-PPD, 6-PPD).**

#### **☐ Metodo di campionamento**

Il metodo di campionamento di riferimento è il metodo OSHA n°87/1991 [44]:

La captazione avviene mediante un filtro in fibra di vetro (37 mm, 2 µm) impregnato, prima del campionamento con 0.5 ml di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,26 N.

Il flusso del mezzo di aspirazione è impostato a 3 l/min con una durata minima di campionamento di circa 240.

Il campione, al termine del prelievo, deve essere posto in congelatore per evitare la degradazione delle parafenilendiammine.

#### ❑ **Metodo di analisi**

Il metodo, messo a punto dai laboratori di ARPA PIEMONTE, è in parte tratto dal metodo OSHA 87/1991 [44].

### FASE DI ESTRAZIONE

Il filtro viene posto in una beutina da 50 ml con tappo 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 (assorbimento): 290 nm.

#### **Screening qualitativo.**

#### ❑ **Metodo di campionamento**

Il metodo di campionamento di riferimento è il metodo EPA TO-15 [46]

Il mezzo di captazione consiste in un canister, ossia un “contenitore” di acciaio inossidabile a volume noto (in questo caso la capacità dei canister utilizzati è di 6 litri) dotato di valvola a chiusura ermetica.

Prima del campionamento, il canister viene sottoposto a un ciclo di lavaggi con N<sub>2</sub> in modo da eliminare eventuali impurezze presenti al suo interno; successivamente viene creata una depressione che favorirà l’entrata dell’aria da analizzare.

Il campionamento è ovviamente immediato; tuttavia l’utilizzo di una speciale valvola può permettere l’entrata dell’aria in tempi più lunghi. Ai fini di questo progetto sono stati adottati screening qualitativi solo di tipo immediato.

Alla fine del campionamento il canister non necessita di particolari attenzioni e può essere stoccato a temperatura ambiente.

#### ❑ Metodo di analisi

Il metodo, messo a punto dai laboratori di ARPA PIEMONTE, è in parte tratto dal metodo EPA TO-15 [46] ed EPA TO-14A [47].

L’analisi viene effettuata mediante gascromatografia con rivelatore spettrometro di massa. Una trappola posta a monte del gascromatografo permette di concentrare gli analiti prima dell’invio in colonna.

### CONDIZIONI STRUMENTALI

- ⇒ Trappola: universale costituita da frammenti di vetro inerte, Temp. di condensazione analiti: -60°C; Temp. di desorbimento analiti: 200°C, Temp. di pulizia: 220°C
- ⇒ Gascromatografo: VARIAN 3800 equipaggiato con colonna cromatografica VF1-MS 60m x 0,23 mm ID x 1,0 µm o colonna equivalente.
- ⇒ Iniettore: MIDDLE, temperatura 160°C
- ⇒ Rivelatore: spettrometro di massa SATURN 2000 ad analizzatore a trappola ionica
- ⇒ Flusso in colonna: 1 l/min
- ⇒ Programmata di temperatura: T<sub>1</sub> -10°C per 6,5 minuti poi con gradiente di 5°C/min T<sub>2</sub> 250°C
- ⇒ Durata corsa: 60 minuti

- ⇒ Iniezione: sistema split (10:1), volume campionato dall'iniettore 300 µl, volume iniettato 100 µl
- ⇒ Acquisizione: in scansione, range: 20-350 u.m.a.

Il sistema gascromatografico adottato è in grado di mostrare sia sostanze polari che apolari; questo favorisce sicuramente la completezza dello screening a scapito, però, di alcune sostanze particolarmente poco sensibili dal punto di vista strumentale.

Applicando trappole più specifiche tali sostanze possono essere comunque evidenziate: il solfuro di carbonio (CS<sub>2</sub>) è stato rilevato grazie all'utilizzo di una trappola costituita da carbone in grado di adsorbire sostanze esclusivamente apolari.

## Espressione dei risultati

Le concentrazioni in aria per gli inquinanti ricercati sono espresse in:

- milligrammi per metro cubo (mg/m<sup>3</sup>) per le Polveri inalabili
- microgrammi per metro cubo (µg/m<sup>3</sup>) per IPA, IPPD e 6PPD

e sono normalizzate nelle seguenti condizioni: T = 298 K P = 1013 mbar

Per gli IPA viene riportato il valore complessivo indicando con il termine IPA totali la somma dei 16 singoli IPA ricercati e come “IPA R45” o “IPA Cancerogeni” la somma dei 6 IPA classificati ufficialmente come cancerogeni dalla Comunità Europea e ricercati nell’analisi chimica.

Nel progetto per l’elaborazione dei risultati, si è considerata valida una distribuzione delle concentrazioni di tipo **log normale**, confermata comunque dall’andamento delle distribuzioni riscontrate nel comparto. I dati quindi vengono quindi sintetizzati tramite alcuni parametri statistici in grado di rappresentare il profilo delle concentrazioni e la loro valutazione.

La distribuzione dei risultati di tipo log-normale è caratterizzata da una **Media Geometrica MG**, della quale si indicano anche gli intervalli di confidenza IC al 90% elaborati utilizzando i coefficienti del **test T di Student**, e da una **deviazione geometrica standard DGS**, che ne rappresenta la variabilità dei risultati. La concentrazione media indica però in modo più corretto rispetto alla media geometrica il concetto di dose [42]. Altre informazioni che vengono riportate sono le concentrazioni minime e massime riscontrate e, nei casi più significativi, anche il valore corrispondente al 95° percentile, anche in funzione delle indicazioni espresse nella Norma UNI 689 del 1997 ed in particolare nell’appendice D.

## ANALISI DEI RISULTATI COMPLESSIVI

Queste considerazioni derivano dall'analisi dei risultati dei monitoraggi dei quattro stabilimenti di produzione pneumatici compresi nel progetto di comparto. I risultati dei prelievi di aeriformi effettuati sono messi in correlazione con le caratteristiche degli impianti produttivi.

I dati disponibili sono relativi ai 4 stabilimenti presenti nel piano di comparto regionale.

I campioni sono stati effettuati presso tutti gli stabilimenti cercando di ottenere informazioni che permettessero di evidenziare non solo i livelli di concentrazione degli inquinanti cercati, ma anche la possibilità di effettuare un confronto tra i livelli riscontrati e valutare gli impianti di prevenzione messi in opera dalle quattro ditte.

Differenze significative vengono in luce tra i livelli di concentrazione riscontrati. Un confronto tra gli stabilimenti è possibile, con particolare riferimento alla tipologia e dimensione del pneumatico prodotto (per automobili o per veicoli industriali).

### **Commento ai risultati e alle evidenze del sopralluogo**

I risultati ottenuti indicano come i parametri principali utilizzati (polveri, Idrocarburi Policiclici Aromatici - IPA, Parafenilendiammine - IPPD e 6PPD) effettuati con sistematicità nei reparti di vulcanizzazione riescono a evidenziare importanti differenze tra gli stabilimenti analizzati e tra le differenti tecnologie di prevenzione adottate, anche all'interno dello stesso stabilimento.

In particolare i dati delle polveri inalabili e del dato di IPA totale (somma, in fase vapore e in fase particellare, dei 16 IPA ricercati) sono risultati indicativi per un confronto con gli impianti di prevenzione adottati presso gli stabilimenti. I dati del reparto di ricopertura dei pneumatici usati, presente presso uno stabilimento, seppur sovrapponibili a quelli trovati in media presso gli altri reparti, sono stati analizzati separatamente in quanto la vulcanizzazione avviene solo per una parte del pneumatico e in prevalenza riguarda il solo battistrada.

I dati ottenuti dai campionamenti effettuati presso uno stabilimento di pneumatici per veicoli industriali, devono essere considerati non esaustivi della situazione espositiva degli addetti, per i motivi indicati successivamente nella relazione.

In generale sono state riscontrate differenze, in qualche caso anche significative, tra i reparti dove vengono vulcanizzati i pneumatici di minori dimensioni rispetto a quelli per

veicoli industriali. Queste variazioni possono essere imputabili ai differenti tempi di cottura ed al numero di presse presenti, nonché alla cubatura dei reparti. Per i pneumatici per automobile i tempi di cottura e il numero di presse sono tali da comportare un'emissione quasi continua di fumi e vapori, mentre per i pneumatici di grandi dimensione, si ha in genere un ciclo di vulcanizzazione che prevede un periodo abbastanza lungo (circa 45-50 minuti) in cui la pressa resta chiusa, con un'emissione quindi più discontinua di inquinanti, particolarmente concentrata nei primi minuti di apertura dello stampo.

I livelli di polveri sono confrontabili, nonostante presso gli impianti di produzione di pneumatici per auto sono in genere adottati sistemi di prevenzione più importanti rispetto a quanto presente negli altri impianti. Le concentrazioni di IPA totali sono risultate circa la metà presso i reparti di vulcanizzazione di pneumatici per veicoli industriali.

Differenze importanti sono state riscontrate tra le aree di maggiore presenza degli operatori (aree dei vulcanizzatori) e le concentrazioni presenti in aree di lavoro a minor accesso, come per esempio le passerelle presenti tra o sopra le linee di vulcanizzatori.

## **Analisi dei dati**

Nei grafici e nelle tabelle che seguono vengono rappresentati sinteticamente le concentrazioni medie degli inquinanti ricercati e riscontrati nel comparto, in funzione anche della tipologia di pneumatico prodotto.

Le concentrazioni ambientali del comparto riscontrate presso aree di lavoro in prossimità dei vulcanizzatori indicano valori medi di polveri inalabili nelle pari a  $M = 0,17 \text{ mg/m}^3$  [ $MG = 0,14 \text{ mg/m}^3$  - IC 90%  $0,12 - 0,16 \text{ mg/m}^3$ ], mentre le concentrazioni di IPA totali sono  $M = 0,383 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [ $MG 0,221 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  - IC 90%  $0,180 - 0,272 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ].

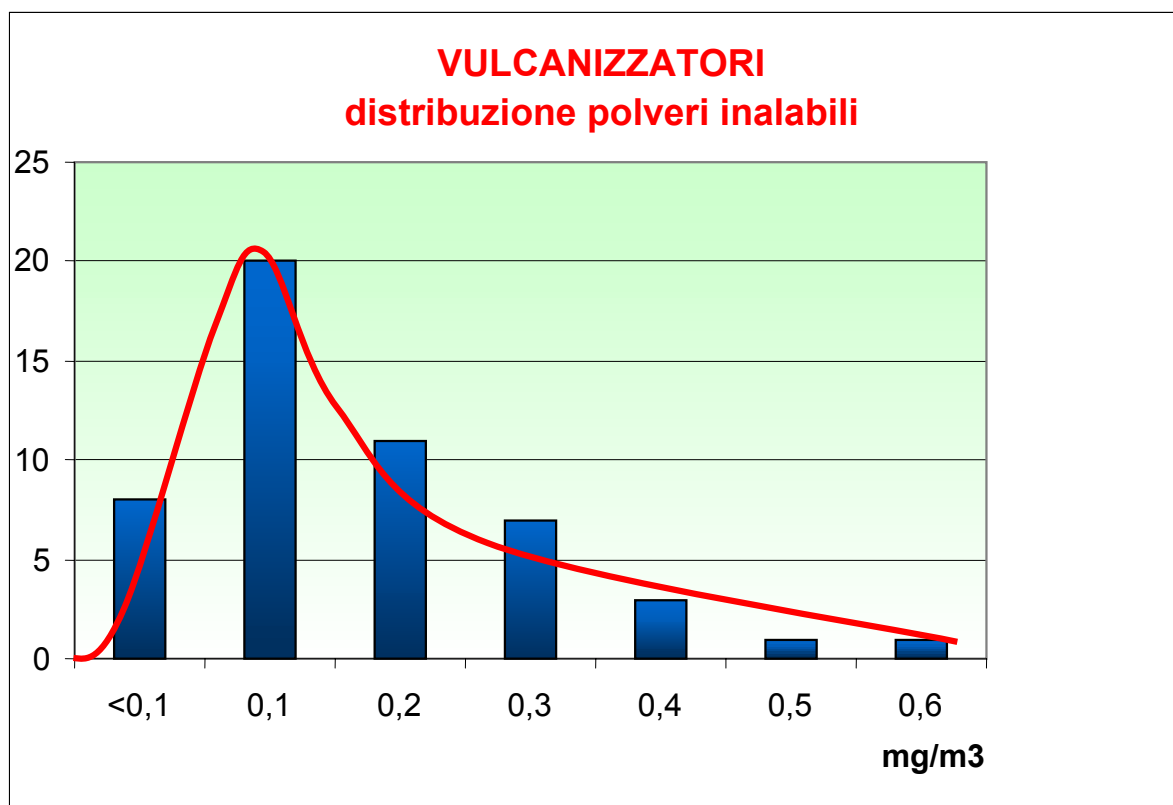
Analizzando separatamente gli impianti per tipologia di prodotto, si riscontra che i livelli di polverosità non sono differenti da quelle medie del comparto, anche se come verrà evidenziato più avanti, esistono differenze importanti tra uno stabilimento e l'altro e all'interno dello stesso stabilimento, in funzione dei livelli di prevenzione adottati.

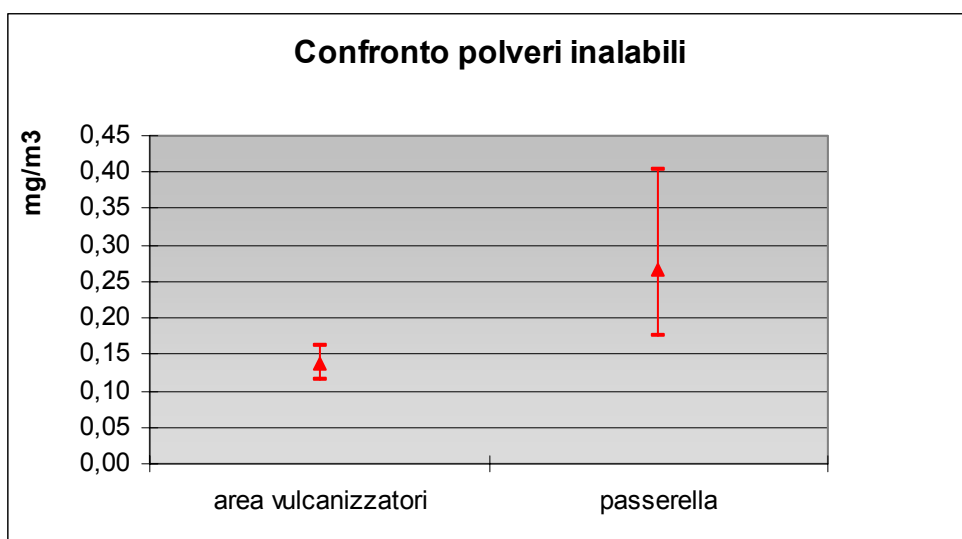
Sempre per tipologia produttiva, si riscontrano livelli significativamente più elevati presso i reparti di produzione di pneumatici per auto. Le concentrazioni medie sono infatti pari a  $M = 0,551 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [ $MG 0,322 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  - IC 90%  $0,240 - 0,431 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ] per i pneumatici di piccole dimensioni e  $M = 0,180 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [ $MG 0,150 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  - IC 90%  $0,116 - 0,193 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ] per i pneumatici di grandi dimensioni.



Presso le passerelle si evidenziano concentrazioni medie di polveri quasi doppie, mentre per il dato di IPA totali la concentrazione risulta essere superiore del 60%. Questa differenza sembrerebbe indicare una differente efficienza per gli inquinanti particolati, che si sviluppano soprattutto nelle prime fasi di apertura delle presse, cioè dove in genere sono concentrati i principali interventi di prevenzione messi in atto dalle aziende e segnalando una minore efficacia nella captazione degli inquinanti che si liberano lungo la movimentazione e il raffreddamento del pneumatico cotto. In genere infatti i livelli sono maggiori presso le aree di fondo linea, dove i pneumatici, dopo un parziale raffreddamento, vengono allontanati dalla linea per essere trasportati ai reparti di verifica e magazzino.

Polveri inalabili	Vulcanizzatori			Passerelle
	Totali	Pneumatici per vetture	Peumatici per veicoli industriali	Totali
Numero campioni	<b>51</b>	<b>30</b>	<b>21</b>	<b>9</b>
lim inf MG (mg/m3)	0,12	0,11	0,11	0,18
MG (mg/m3)	<b>0,14</b>	<b>0,14</b>	<b>0,14</b>	<b>0,27</b>
lim sup MG (mg/m3)	0,16	0,17	0,18	0,40
DSG	2,029	2,057	2,025	1,953
lim inf MEDIA (mg/m3)	0,15	0,13	0,13	0,23
MEDIA (mg/m3)	<b>0,17</b>	<b>0,18</b>	<b>0,17</b>	<b>0,31</b>
lim sup MEDIA (mg/m3)	0,20	0,22	0,22	0,38
DS (mg/m3)	0,13	0,14	0,12	0,12
Min (mg/m3)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Max (mg/m3)	0,60	0,60	0,40	0,40
95° percentile (mg/m3)	<b>0,44</b>	<b>0,45</b>	<b>0,44</b>	<b>0,80</b>

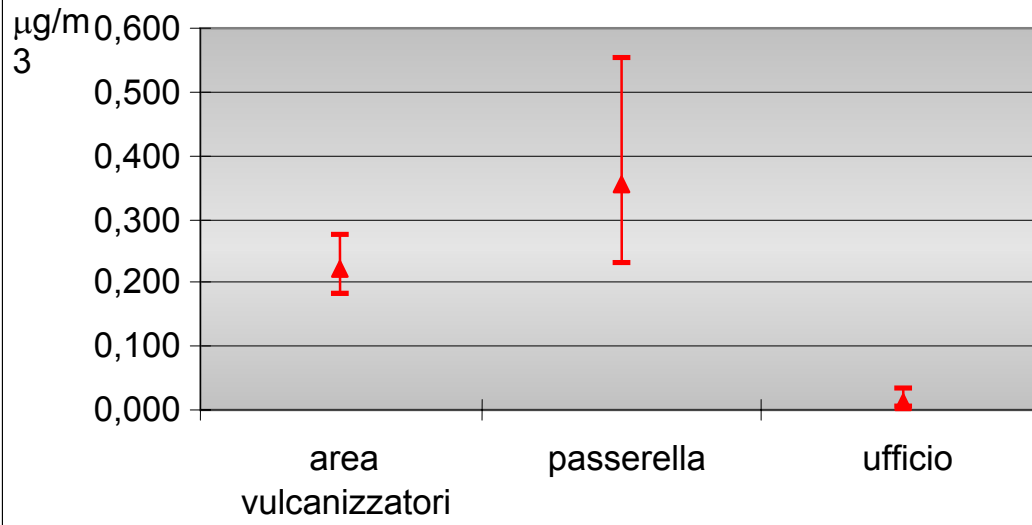


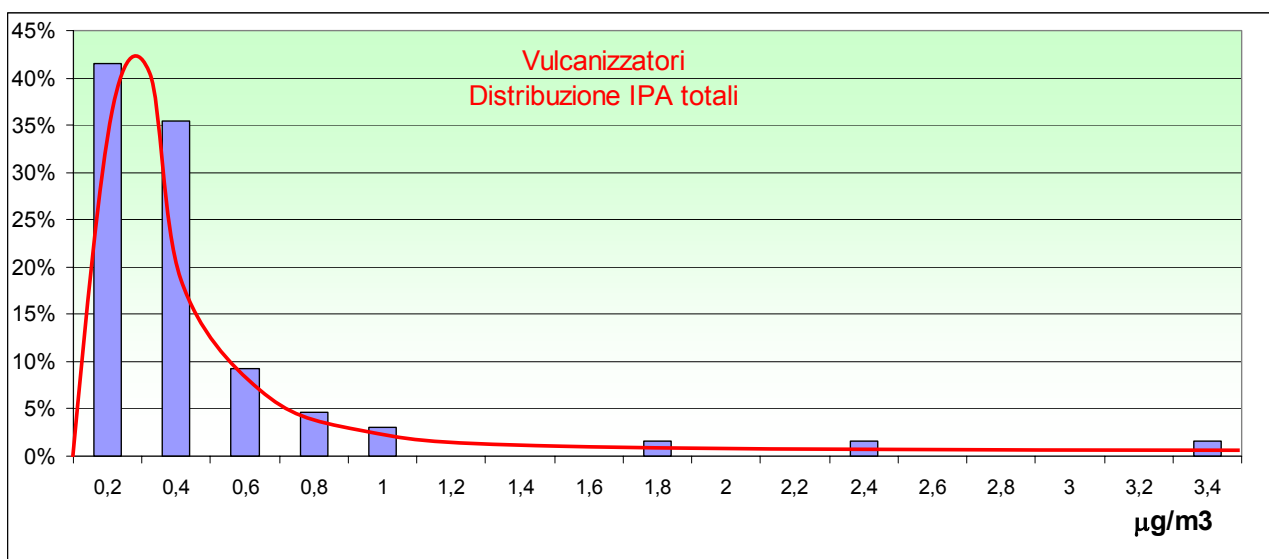


Nelle stesse aree le concentrazioni di IPA cancerogeni (classificati come cancerogeni dalla CE R45) variano da valori inferiori ai limiti di rilevanza (0,0002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a concentrazioni massime di 0,060  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

IPA	Vulcanizzatori		Passerelle	
	IPA totali	IPA R45	IPA totali	IPA R45
<b>Numero campioni</b>	<b>65</b>	<b>65</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>lim inf MG (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0,180	0,001	0,231	0,001
<b>MG (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,221</b>	<b>0,001</b>	<b>0,356</b>	<b>0,003</b>
<b>lim sup MG (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0,272	0,002	0,550	0,013
<b>DSG</b>	2,733	6,363	2,114	11,501
<b>lim inf MEDIA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0,269	0,004	0,260	0,003
<b>MEDIA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,383</b>	<b>0,006</b>	<b>0,454</b>	<b>0,019</b>
<b>lim sup MEDIA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0,497	0,008	0,647	0,036
<b>DS (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0,550	0,011	0,334	0,029
<b>Min (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	0,019	<0,0002	0,111	<0,0002
<b>Max (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	3,319	0,060	1,131	0,089
<b>95° percentile (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	1,157	0,026	1,221	0,174

### IPA totali



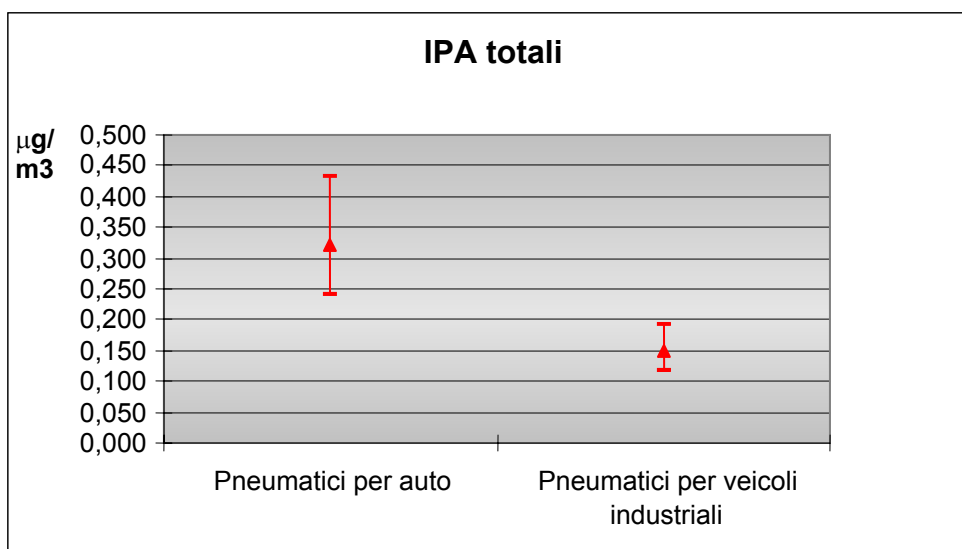


Al fine di eliminare eventuali interferenze dovute ad un inquinamento di IPA di tipo ambientale, sono stati effettuati presso tutti gli stabilimenti campioni di aeriformi per la valutazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici in aree di ufficio, con la stessa tecnica di prelievo e analisi adottata per gli altri campioni effettuati nei reparti produttivi.

I risultati di tali campioni hanno evidenziato concentrazioni decisamente trascurabili di IPA totali.

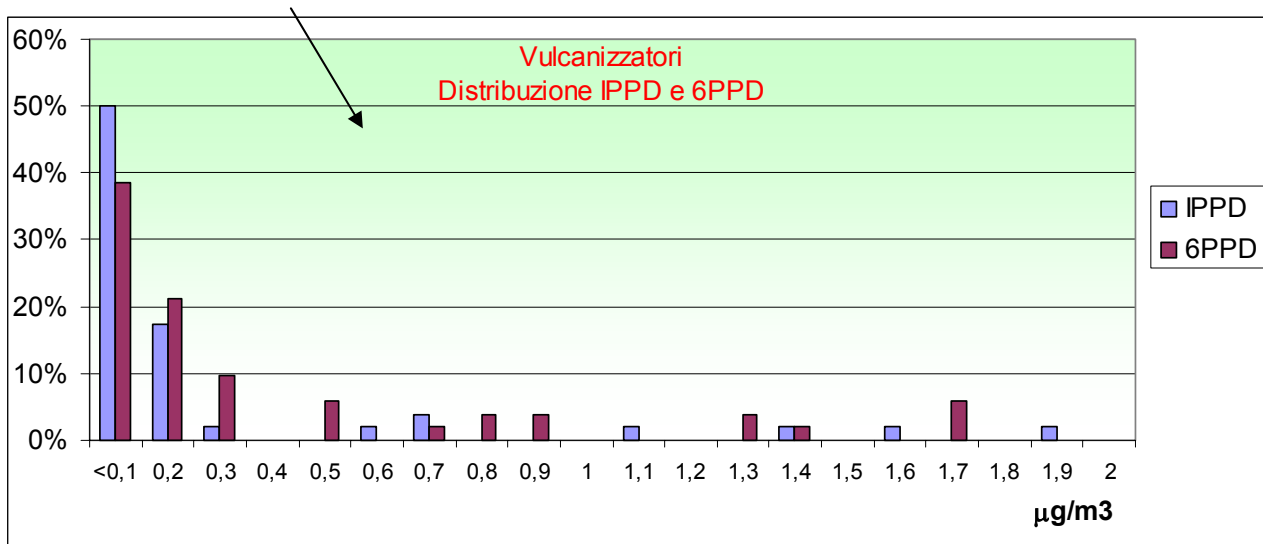
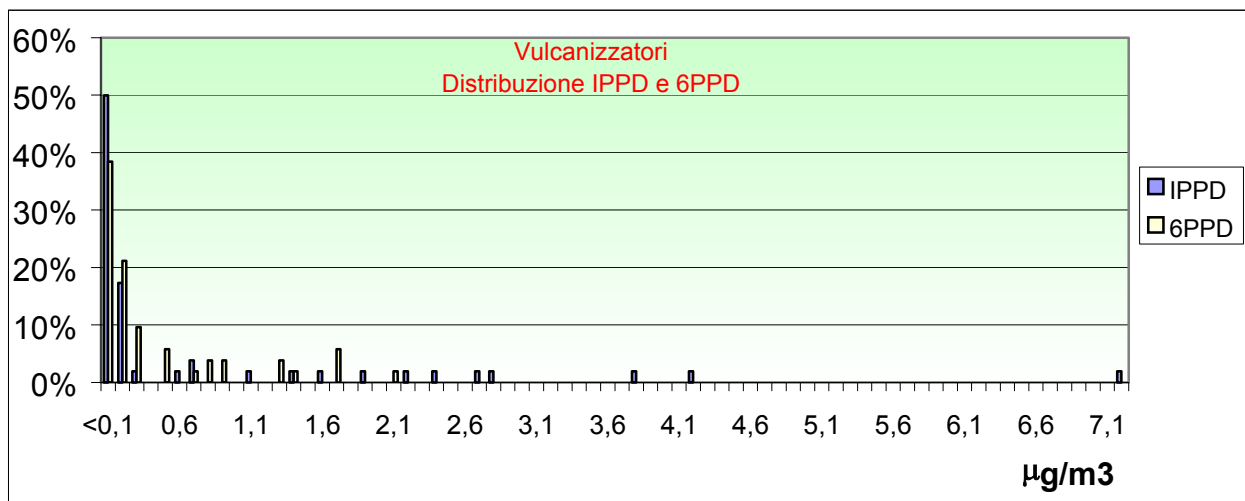
IPA	Saletta
	IPA totali
<b>Numero campioni</b>	<b>6</b>
<b>lim inf MG (µg/m³)</b>	<b>0,003</b>
<b>MG (µg/m³)</b>	<b>0,010</b>
<b>lim sup MG (µg/m³)</b>	<b>0,034</b>
<b>MEDIA (µg/m³)</b>	<b>0,025</b>

IPA	Vulcanizzatori	
	Pneumatici per auto	Pneumatici per veicoli industriali
	IPA totali	IPA totali
<b>Numero campioni</b>	<b>36</b>	<b>23</b>
<b>lim inf MG (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,240</b>	<b>0,116</b>
<b>MG (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,322</b>	<b>0,150</b>
<b>lim sup MG (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,431</b>	<b>0,193</b>
<b>DSG</b>	<b>2,826</b>	<b>2,044</b>
<b>lim inf MEDIA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,356</b>	<b>0,148</b>
<b>MEDIA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,551</b>	<b>0,180</b>
<b>lim sup MEDIA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,746</b>	<b>0,212</b>
<b>DS (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,693</b>	<b>0,090</b>
<b>Min (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>0,040</b>	<b>0,019</b>
<b>Max (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>3,319</b>	<b>0,312</b>
<b>95° percentile (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>1,776</b>	<b>0,485</b>



Le concentrazioni delle alchil fenil parafenilediammine sono risultate molto variabili tra uno stabilimento e l'altro, e comprese tra valori inferiori ai limiti di rilevabilità (< 0,10 µg/m<sup>3</sup>) a valori massimi di 7,15 µg/m<sup>3</sup> per la IPPD e di 6,50 µg/m<sup>3</sup> per la 6PPD. In particolare nelle aree dei vulcanizzatori le concentrazioni medie del comparto sono risultate per la IPPD pari a M= 0,69 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,17 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,12 – 0,24 µg/m<sup>3</sup>]. Sempre nelle stesse aree le concentrazioni medie della 6PPD sono inferiori, con media M= 0,39 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,17 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,12 – 0,23 µg/m<sup>3</sup>], e con numero di campioni (circa il 40%) al di sotto dei limiti di rilevabilità analitica.

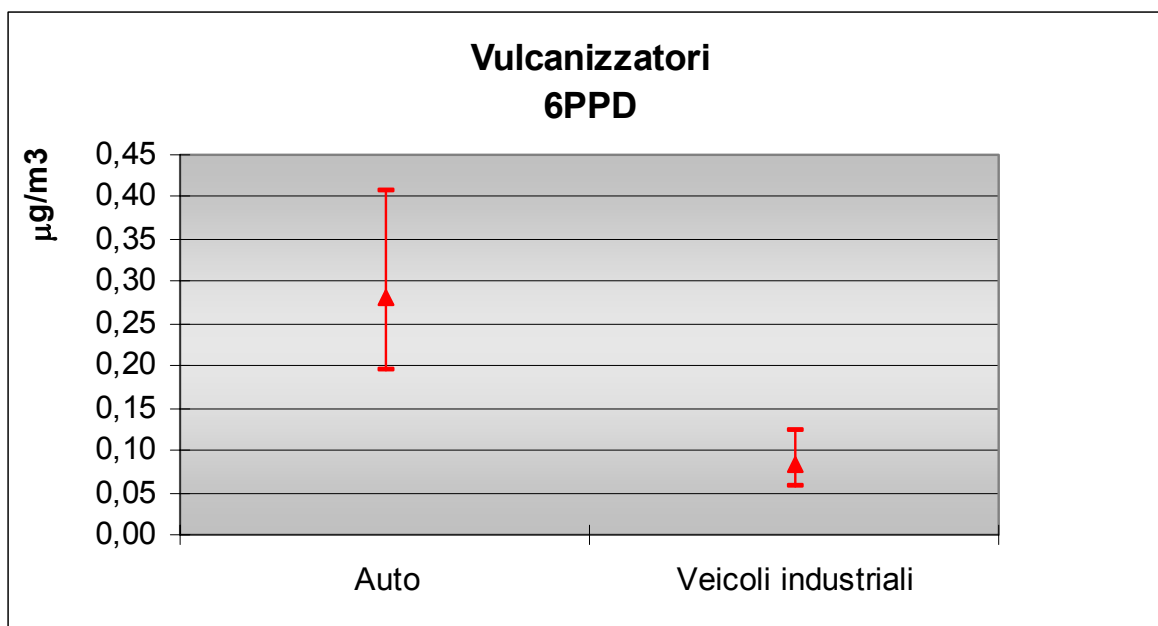
La IPPD però non risulta in uso presso gli impianti di produzione di pneumatici di grandi dimensione visionati e quindi non è stata mai quantificata in concentrazioni rilevabili nei campioni effettuati presso tali ditte. Se si considera questo fattore, la concentrazione media riscontrata presso le linee di stampaggio di pneumatici per auto, le uniche che ne presentano un utilizzo, è pari a M = 1,16 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,41 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,26 – 0,67 µg/m<sup>3</sup>]. Inoltre la IPPD era solo parzialmente presente presso uno stabilimento di produzione di pneumatici per auto ed è stata sostituita completamente nel corso del progetto.



Per quello che riguarda la 6PPD nelle due tipologie di stabilimenti presenti le concentrazioni sono risultate rispettivamente  $M = 0,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [MG  $0,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - IC 90%  $0,19 - 0,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per le auto e  $M = 0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [MG  $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - IC 90%  $0,06 - 0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ] per i veicoli industriali.

Importanti differenze significative esistono quindi per l'esposizione a 6PPD tra gli stabilimenti di produzione di pneumatici per autoveicoli e per veicoli industriali, con concentrazioni decisamente superiori dove vengono prodotti pneumatici di piccole dimensioni.





### **Altre aree dei reparti di vulcanizzazione**

Presso tutti i reparti di vulcanizzazione degli impianti monitorati sono presenti delle aree di lavoro, dove accedono gli addetti, anche di ditte esterne, in particolare per operazioni di manutenzione o in caso di problemi lungo il trasporto dei pneumatici. Tali situazioni di intervento comportano in genere esposizioni molto più elevate, per tempi che possono andare da pochi minuti a parecchie ore, in funzione delle operazioni effettuate. Pur non essendo possibile, per motivi di tempo e costi, caratterizzare in modo dettagliato queste aree, sono stati effettuati in queste zone e in tutti gli stabilimenti campioni ambientali. Si tratta per lo più di campioni effettuati sulle “passerelle” presenti sopra o tra le fila di vulcanizzatori e delle zone di raffreddamento dei pneumatici. In generale le concentrazioni di polveri, IPA, IPPD e 6PPD sono risultate decisamente superiori a quelle riscontrate nelle altre aree degli stabilimenti. In tale aree è quindi necessario, oltre alla verifica della possibilità di diminuire le concentrazioni ambientali tramite sistemi di ventilazione e/o il miglior confinamento delle aree, la predisposizione di stringenti procedure di intervento degli operatori che comprendano anche l'utilizzo di idonei DPI per la protezione delle vie respiratorie.

## **ANALISI DEI RISULTATI PER LE SINGOLE DITTE**

### **DITTA A**

#### **Produzione di pneumatici per auto.**

I pneumatici crudi vengono alimentati alle postazioni di vulcanizzazione tramite carrelli, mentre degli operatori si occupano del carico delle presse e della gestione della fase di vulcanizzazione, intervenendo in caso di problemi durante il processo (i casi più frequenti sono l'incollaggio del pneumatico e l'accavallamento dei pneumatici lungo la linea di trasporto). Sono stati riscontrati anche interventi sulla passerella presente tra le linee di vulcanizzatori, oltre ad altre operazioni di manutenzione lungo le linee.

Presso i reparti è presente una cappa a cortina che utilizza l'effetto camino per allontanare i fumi di vulcanizzazione e la presenza di aperture e qualche torrino posto sul soffitto del reparto.

La scelta di operare con un sistema di ventilazione che sfrutta l'effetto camino, anche se con immissione di aria nei corridoi centrali, non sembra in grado di allontanare efficacemente gli inquinanti. In numerosi punti è evidente visivamente, soprattutto nelle fasi di apertura della pressa, momento in cui vi è la massima produzione di fumi di gomma calda, la fuoriuscita dei fumi dall'area confinata della cappa.

Nel periodo estivo i portelloni che collegano il reparto con l'esterno vengono mantenuti aperti, questo per garantire temperature più tollerabili, in quanto alla temperatura ambientale esterna si somma il calore sviluppato dalle presse, con temperature misurate durante le giornate di campionamento di oltre 36°C e superiori ai 40°C lungo le passerelle. L'apertura dei portelloni e saracinesche comporta, per quel che riguarda il destino degli inquinanti immessi negli ambienti di lavoro, due effetti contrapposti. Da un lato vengono a crearsi correnti d'aria spurie che intercettano gli inquinanti, tra la pressa e l'inizio della cappa a cortina, disperdendoli negli ambienti di lavoro, soprattutto per quel che riguarda le presse con numerazione minore (più vicine alle aperture). Dall'altro lato c'è un'evidente diluizione degli inquinanti, che in parte tende

anche a spingere le sostanze verso gli altri reparti non fisicamente separati dai locali adibiti alla vulcanizzazione.

Le concentrazioni riscontrate presso la ditta sono risultate le più alte presenti nel comparto e significativamente maggiori rispetto a quelle medie del progetto.

Nonostante le aperture dei portelloni comunicanti con l'esterno comportino quindi una parziale dispersione degli inquinanti negli altri reparti, anche nel periodo estivo la concentrazione degli IPA totali risulta decisamente superiore rispetto alle concentrazioni medie riscontrate nel comparto. Il valore medio di IPA totali con portelloni aperti è di 0,441 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,349 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,323 – 0,525 µg/m<sup>3</sup>] lungo le linee di vulcanizzazione, nell'area di lavoro degli operatori.

A portelloni chiusi, in particolare nel periodo invernale, la situazione (segnalata anche dai lavoratori) è di maggiore criticità. La fumosità presente nei locali è in questo periodo decisamente superiore. I livelli riscontrati confermano le evidenze del sopralluogo.

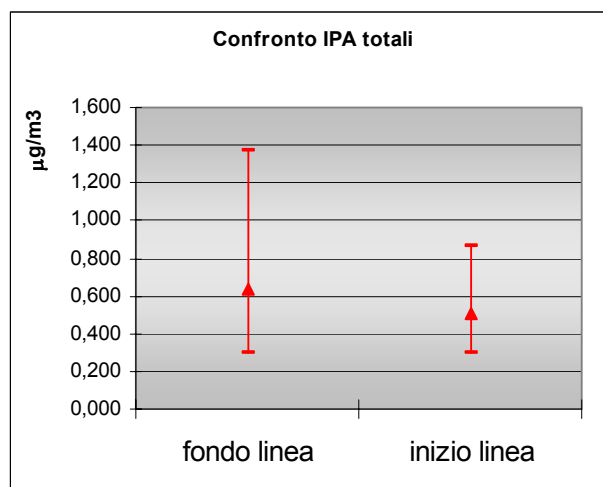
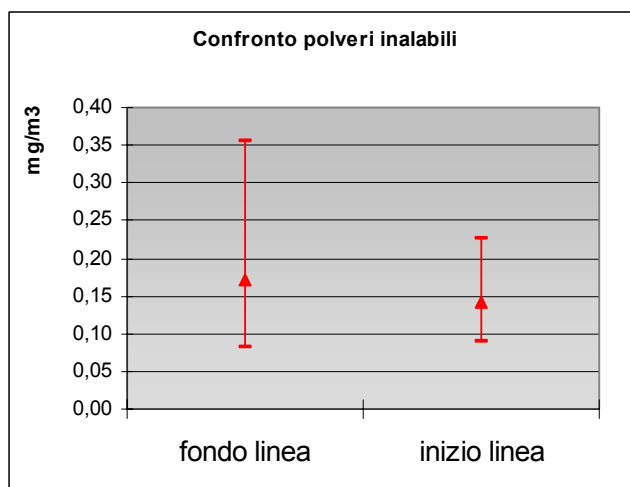
Il dato di polverosità evidenzia valori complessivi di 0,19 mg/m<sup>3</sup> [MG 0,16 mg/m<sup>3</sup>- IC 90% 0,11 – 0,23 mg/m<sup>3</sup>], con significative differenze tra i campioni effettuati con portelloni aperti 0,13 mg/m<sup>3</sup> [MG 0,12 mg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,08 – 0,17 mg/m<sup>3</sup>] e chiusi 0,30 mg/m<sup>3</sup> [MG 0,27 mg/m<sup>3</sup>- IC 90% 0,11 – 0,66 mg/m<sup>3</sup>].

Il risultato complessivo di tutti i campionamenti ambientali nell'area dei vulcanizzatori è di una concentrazione media di IPA totali pari a M = 0,911 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,574 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,366 – 0,899 µg/m<sup>3</sup>], mentre per gli IPA R45 pari a M = 0,015 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,005 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,002 – 0,012 µg/m<sup>3</sup>]. Per i campioni effettuati nel periodo invernale, gli IPA totali sono pari a 1,946 µg/m<sup>3</sup> [MG 1,712 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,957 – 3,063 µg/m<sup>3</sup>], mentre gli IPA R45 sono M= 0,033 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,032 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,019 – 0,053 µg/m<sup>3</sup>].

I campioni effettuati nel periodo invernale sono stati effettuati in postazioni ambientali analoghe a quelli estivi al fine di effettuarne un confronto.

Le concentrazioni di polveri e IPA totali sono risultate distribuite presso i reparti in modo non omogeneo, con una prevalenza nei campioni effettuati presso i vulcanizzatori da metà a fondo linea. Le polveri inalabili sono in media M= 0,22 mg/m<sup>3</sup> [MG 0,17 mg/m<sup>3</sup>- IC 90% 0,08 – 0,36 mg/m<sup>3</sup>] verso il fondo linea e M= 0,15 mg/m<sup>3</sup> [MG 0,14 mg/m<sup>3</sup>- IC 90% 0,09 – 0,23 mg/m<sup>3</sup>] nella parte iniziale, e nelle stesse posizioni per gli IPA concentrazioni medie pari a M= 1,125 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,634 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,293 – 1,371 µg/m<sup>3</sup>] e M= 0,636 µg/m<sup>3</sup> [MG 0,504 µg/m<sup>3</sup> - IC 90% 0,295 – 0,861 µg/m<sup>3</sup>].

Nelle aree di fondo linea è stata riscontrata anche una più ampia distribuzione dei risultati, che indica una situazione di minor controllo dal punto di vista impiantistico.



Sugli addetti al carico dei pneumatici sono stati fatti dei campionamenti personali che hanno mediamente confermato i livelli riscontrati con i campioni ambientali dell'area dei vulcanizzatori.

I dati di parafenilendiammine non sono confrontabili, se non in modo limitato, in quanto al momento dei prelievi, la ditta utilizzava oltre alla 6PPD anche una miscela di aril parafenilendiammine. Successivamente la ditta ha però comunicato l'utilizzo esclusivo della 6PPD, così come evidenziato tra l'altro nei risultati dell'ultimo monitoraggio, con valori medi per la 6PPD di  $M = 0,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [MG  $0,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - IC 90%  $0,10 - 3,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ] superiori a quelli riscontrati nel comparto, con un valore relativamente alto ( $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sulla passerella presente tra le linee di vulcanizzatori.

Nello stabilimento della ditta A è presente un reparto di produzione di pneumatici sportivi.

I pneumatici vengono caricati manualmente dagli operatori, che stazionano in tale fase lungo le linee. Lo scarico avviene sempre manualmente. I pneumatici vengono estratti dalla pressa e vengono fissati dall'operatore fumanti e mantenuti sotto pressione sino al raffreddamento, in una posizione dotata di aspirazione a fessura. Si segnala che data la tipologia di operazioni effettuate dagli addetti, che comportano l'estrazione manuale del pneumatico vulcanizzato, i livelli di esposizione professionali sono risultati leggermente più alti rispetto a quelli ambientali, in particolare per qual che riguarda gli IPA. L'esposizione a polveri è quella più alta riscontrata in tutto il progetto con una media per gli addetti pari a  $M = 0,35 \text{ mg/m}^3$  [MG  $0,30 \text{ mg/m}^3$ - IC 90%  $0,13 - 0,71 \text{ mg/m}^3$ ], con valori ambientali pressoché sovrapponibili  $M = 0,33 \text{ mg/m}^3$  [MG  $0,29 \text{ mg/m}^3$ - IC 90%  $0,10 - 0,84 \text{ mg/m}^3$ ]. I livelli di IPA totali sono risultati più bassi rispetto al reparto pneumatici per auto, sia come valori ambientali sia personali, ma con livelli di IPA R45, presenti soprattutto nella fase particellare, analoghi per i due reparti.

In funzione con quanto segnalato dal prof. Rota nella sua relazione e cioè che durante l'inverno viene ridotta la ventilazione complessiva del reparto e in correlazione con quanto accaduto presso il reparto di produzione pneumatici per auto, si può supporre che le concentrazioni in periodi differenti possano essere anche superiori.

## **Ditta B**

### **Produzione pneumatici per auto**

Sono presenti tre reparti di vulcanizzazione. I sopralluoghi e i campioni effettuati evidenziano due principali situazioni differenti, in funzione delle tipologie di aspirazione e produzione utilizzata.

Le linee automatiche, presenti in prevalenza nei reparti di vulcanizzazione, sono dotate di aspirazione nell'area di scarico, con una forma della cappa che, seppur con differenze tra una linea e l'altra, racchiude e, in qualche linea, confina completamente le presse di vulcanizzazione. Nel corridoio presente tra una linea e l'altra di vulcanizzazione, è presente un'immissione di aria pulita e condizionata, dall'alto verso il basso. Tale sistema serve a creare un flusso di aria che dal corridoio va verso i vulcanizzatori, per agevolare la cattura degli inquinanti e mantenere i corridoi sotto un flusso di aria pulita.

Nella zona terminale della linea, nell'area di scarico del pneumatico, è presente un'ulteriore cappa di aspirazione che limita il ritorno dei fumi di vulcanizzazione dalle aree di raffreddamento poste sotto i reparti di vulcanizzazione.

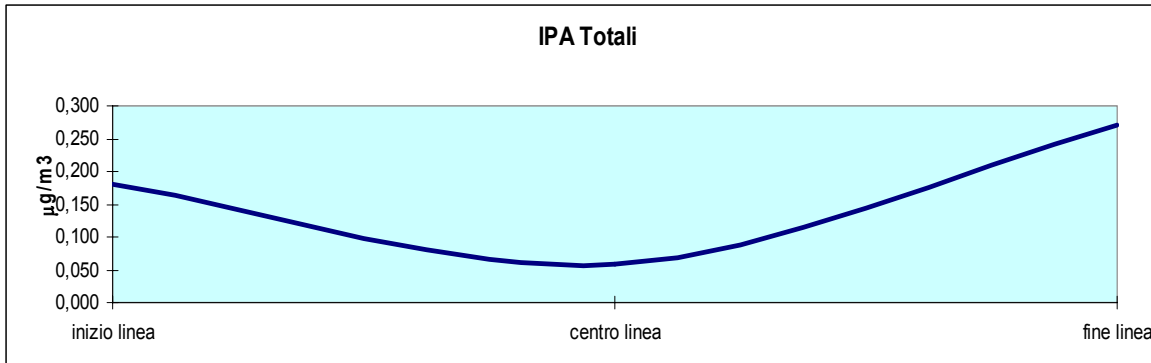
Nonostante l'automatizzazione delle linee, lungo le linee e le passerelle, collocate superiormente alle presse, sono presenti numerosi lavoratori, per l'effettuazione di interventi di manutenzione e ripristino. Sono state anche riscontrate operazioni di manutenzioni effettuate all'interno delle cappe, nell'area di scarico del pneumatico, con linea in funzione, seppur parzializzata.

L'andamento delle polveri e degli IPA conferma che le soluzioni adottate consentono, per le linee automatiche, di mantenere i livelli di concentrazione a valori inferiori a quelli medi del comparto analizzato e decisamente inferiori a quelli riscontrati presso la ditta A, che produce pneumatici di tipologia confrontabile.

Presso le linee automatiche infatti la polverosità è pari a  $M = 0,13 \text{ mg/m}^3$  [MG 0,11  $\text{mg/m}^3$ - IC 90% 0,08 – 0,16  $\text{mg/m}^3$ ], mentre i livelli di IPA totali sono  $M = 0,190 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [MG 0,145  $\mu\text{g/m}^3$  - IC 90% 0,099 – 0,214  $\mu\text{g/m}^3$ ].

L'andamento delle concentrazioni di polveri, di IPA e parafenilediammine (IPPD e 6PPD) presso le linee automatiche evidenzia un andamento non uniforme lungo le linee. Le concentrazioni risultano maggiori presso la fine della linea, dove il confinamento della

linea è in genere minore e dove avviene lo scarico del pneumatico, mentre in centro linea dove il confinamento e il sistema di aspirazione e ventilazione presenta una maggiore efficacia le concentrazioni risultano decisamente più basse, con maggiori differenze per gli IPA totali, IPPD e 6PPD .



E' da rilevare che seppur la tecnologia di prevenzione utilizzata presso le linee automatiche sia di concezione analoga, sono presenti importanti differenze, soprattutto per quel che riguarda il confinamento frontale delle presse, che in alcune linee è quasi completo, mentre in altre è assente.

Singoli risultati hanno anche individuato alcuni punti in cui l'aspirazione è meno efficace.

In un altro fabbricato sono presenti quattro linee manuali. Presso tali ditte gli operai si occupano del carico manuale delle linee, mentre lo scarico è effettuato in modo automatico. Sulle linee è presente un sistema di aspirazione. La geometria del sistema è tale però da comportare che gli addetti, in particolare durante il carico dei pneumatici, operino all'interno della "cappa" di aspirazione. Le concentrazioni risultano decisamente più elevate rispetto a quelle riscontrate presso le linee automatiche in particolare per IPA, IPPD, 6PPD, mentre la differenza non sembra significativa per quel che riguarda i livelli di polveri. Di particolare rilievo è la concentrazione media di IPA totali  $M = 0,423 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [MG  $0,397 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - IC 90%  $0,269 - 0,586 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ] riscontrata nell'area dei vulcanizzatori.

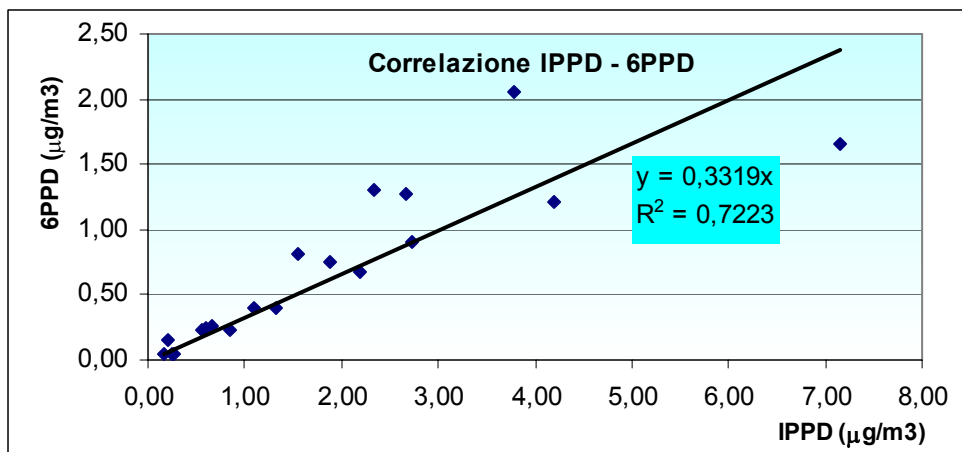
Nello stesso fabbricato sono presenti anche:

una linea di tipo automatica, ma con aspirazione a cappa a cortina, non dotata di immissione di aria nel corridoio centrale, che presenta in alcuni punti, anche visivamente, delle difficoltà a contenere i fumi di vulcanizzazione al momento dell'apertura dello stampo. Il numero di campioni effettuati presso questa linea non permettono un'analisi statistica, ma indicano comunque valori puntuali più alti, sia per IPA che per le polveri, rispetto a quelli riscontrati nelle altre linee automatiche, anche se inferiori a quelle manuali.

due nuove linee di vulcanizzazione per i pneumatici particolari di tipo "antiforatura", che non sono state oggetto di monitoraggio in quanto l'attività produttiva al momento dei campionamenti era assai limitata.

I livelli di IPPD e 6PPD non sono confrontabili con gli altri stabilimenti, in quanto sono utilizzate entrambe le sostanze, mentre negli altri stabilimenti è presente quasi esclusivamente la 6PPD. I campioni delle due sostanze evidenziano nello stabilimento concentrazioni correlate tra di loro, con una concentrazione relativa di 6PPD pari a circa il 30-40% di quella di IPPD.





Le concentrazioni medie sono state per la 6PPD  $M = 0,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [MG  $0,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - IC 90%  $0,25 - 0,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ] e per la IPPD pari a  $M = 1,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [MG  $1,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - IC 90%  $0,71 - 1,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ], con differenze (anche se non elevate) tra i campioni delle linee manuali e quelle automatiche.

## Ditta C

### Produzione pneumatici per veicoli industriali

Per quel che riguarda la ditta C, che produce pneumatici di grandi dimensioni, si rileva che esistono tre principali reparti di vulcanizzazione.

I tre reparti, attivati in periodi successivi, adottano sistemi di allontanamento dei fumi sostanzialmente differenti. In un reparto, di maggiore dimensione, e di tecnologia più antiquata, sono presenti solo alcuni torrini al di sopra delle linee, mentre nei corridoi tra una linea e l'altra è immessa aria condizionata, per allontanare gli inquinanti dalle aree di transito degli operatori.

Un secondo reparto presenta nell'area di scarico un sistema aspirante nell'area di scarico dei pneumatici, ma nessuna cappa.

L'ultimo reparto, più moderno, è dotato torrini a soffitto e di cappa su tutta la linea, nell'area posta dietro i vulcanizzatori, applica un sistema analogo a quello presente presso altri stabilimenti.

Tutti i reparti sono inoltre dotati lungo i corridoi di passaggio tra una linea e l'altra viene immessa aria pulita.

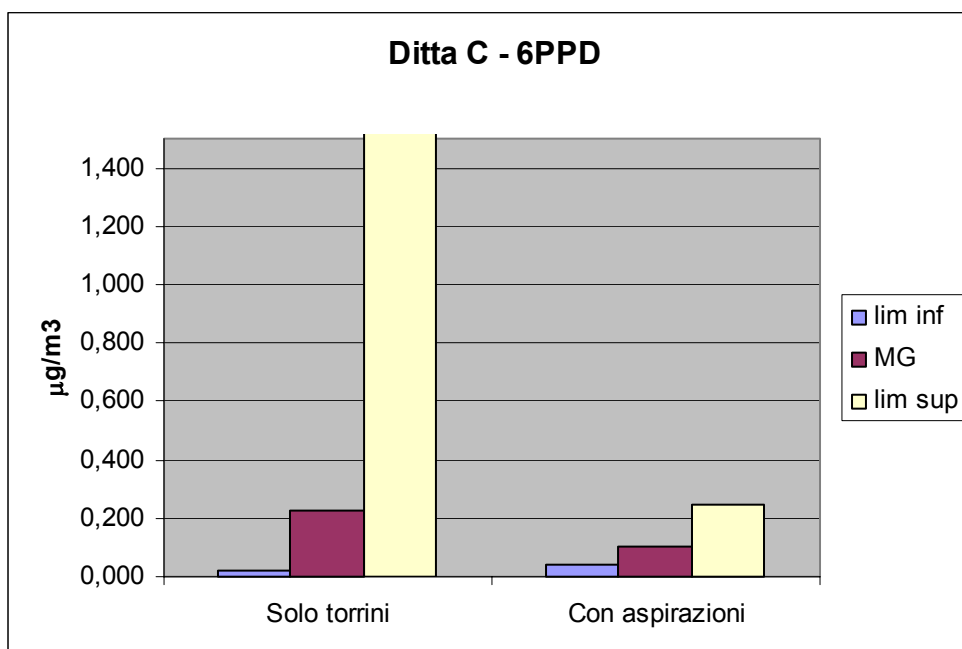
I reparti sono a carico e scarico automatico. Lungo le linee avvengono comunque numerosi operazioni di gestione delle presse, di manutenzione, sostituzione stampi, ecc.

I risultati evidenziano una concentrazione di polveri e IPA decisamente superiori presso le linee che adottano la soluzione con soli torrini, con concentrazioni pari a circa il doppio per tutti i parametri analizzati, rispetto alla soluzione presente presso le linee dotate di sistema di aspirazione più moderno.

Per quel che riguarda le polveri il confronto evidenzia  $M = 0,33 \text{ mg/m}^3$  [MG 0,33 mg/m<sup>3</sup>- IC 90% 0,25 – 0,44 mg/m<sup>3</sup>] per la soluzione con torrini e  $M = 0,13 \text{ mg/m}^3$  [MG 0,11 mg/m<sup>3</sup>- IC 90% 0,06 – 0,20 mg/m<sup>3</sup>] per il sistema con cappa aspirata.

I valori di IPA totali i dati sono rispettivamente  $M = 0,188 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [MG 0,177  $\mu\text{g/m}^3$  - IC 90% 0,134 – 0,234  $\mu\text{g/m}^3$ ] per la soluzione con torrini e  $M = 0,156 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [MG 0,112  $\mu\text{g/m}^3$  - IC 90% 0,040 – 0,313  $\mu\text{g/m}^3$ ] per la soluzione con cappa.

Analogo andamento si rileva per la 6PPD (la IPPD, non utilizzata, è sempre risultata inferiore ai limiti di rilevabilità).



Dove sono presenti le aspirazioni localizzate, si evidenziano concentrazioni leggermente superiori nell'area di scarico del pneumatico, rispetto al centro della linea, che risulta l'area più pulita.

I risultati dimostrano quindi che il sistema di aspirazione presente lungo le linee più moderne è in grado di diminuire i livelli di esposizione, rispetto all'utilizzo di torrini. Questo nonostante in più punti è evidente che l'efficacia dell'aspirazione è limitata al momento dell'apertura della pressa, mentre è completa nel momento in cui il pneumatico viene spostato verso la cappa.

Il passaggio da una tecnologia di prevenzione all'altra comporta comunque un abbassamento significativo delle concentrazioni medie, con una riduzione ad un terzo delle concentrazioni di polveri, del 40% dei livelli di IPA e di oltre il 50% dei livelli di 6PPD. Le concentrazioni medie nel reparto dotato di cappa aspirante risultano inferiori alle medie del comparto per le polveri, gli IPA totali e la 6PPD, a differenza del reparto con torrini, dove le concentrazioni risultano superiori al settore analizzato, anche analizzando il sottosettore dei pneumatici per veicoli industriali.

In un altro fabbricato dello stabilimento è presente un altro reparto di cottura, utilizzato per la ricopertura dei pneumatici usati. Sono presenti due linee di vulcanizzatori. La vulcanizzazione interessa quasi esclusivamente il battistrada. In questo reparto è presente sulle linee un sistema aspirante a cortina, ma senza immissione di aria nel corridoio centrale. Il carico dei pneumatici avviene manualmente, mentre lo scarico avviene dalla pressa automaticamente, ma successivamente l'operatore sposta il pneumatico lateralmente alla pressa, in un'area sotto l'aspirazione. Al momento del sopralluogo, la situazione era differente, e il pneumatico veniva messo in posizione anteriore alla pressa, fuori dalla cappa, in prossimità di alcune aspirazioni dimensionate per pneumatici di dimensioni inferiori e di limitata efficacia.

I livelli riscontrati mostrano concentrazioni medie analoghe al resto dello stabilimento, in particolare confrontabili con i valori presenti presso le linee tecnologicamente più avanzate. Questo dimostra, oltre probabilmente a fattori inferiori di emissione di sostanze chimiche dovute ad una vulcanizzazione che interessa solo una parte del pneumatico, anche un buon livello di efficienza del sistema di aspirazione presente, anche a seguito delle modifiche apportate.

## **Ditta D**

### **Produzione di pneumatici per veicoli industriali**

In questo stabilimento vengono prodotti pneumatici di grandi dimensioni, per veicoli industriali. Il caricamento dei pneumatici avviene in modo automatico, ma con la presenza dell'operatore che aziona il comando delle presse. L'approvvigionamento di pneumatici crudi alle linee avviene tramite carrelli e in qualche caso con muletti automatici. Lo scarico è automatizzato.

Anche presso questo stabilimento sono stati riscontrate numerose lavorazioni in prossimità dei vulcanizzatori, oltre a quelle di normale gestione produttiva.

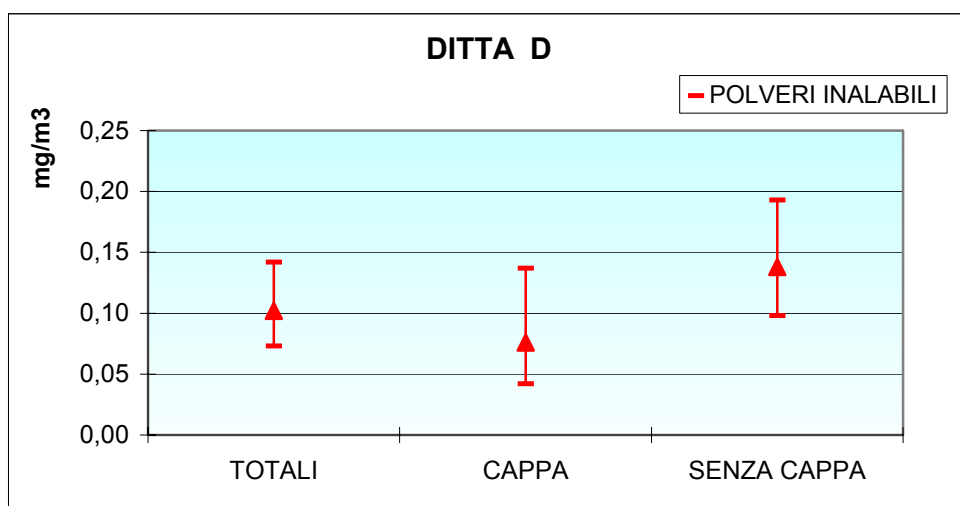
Si segnala come particolarità che, rispetto al momento del sopralluogo, l'azienda ha effettuato delle modifiche ai sistemi di ventilazione presenti. Le modifiche effettuate sono ancora parziali e riguardano solo alcune linee. Su queste linee è stato adottato un sistema analogo a quello presente presso la ditta A, ma dimensionato in modo differente. Sull'area delle presse è ora presente quindi una cappa a cortina, che sfrutta in parte l'effetto camino e in parte la presenza di alcuni torrini a soffitto che rispetto al sopralluogo sono aumentati in numero. Lungo i corridoi, tra le linee di vulcanizzatori, sono presenti dei sistemi di distribuzione e immissione di aria.

Le altre linee, che costituiscono la parte più importante del reparto di vulcanizzazione, sono tuttora sprovviste di sistema di aspirazione localizzata, se si esclude la presenza di alcuni torrini e aperture a soffitto. L'aria di immissione viene ottenuta con l'apertura di finestroni presenti lungo le pareti.

I risultati evidenziano andamenti analoghi per le polveri e per gli IPA, mentre i valori di IPPD e 6PPD sono risultati quasi sempre inferiori ai limiti di rilevabilità, ad eccezione di due campioni, entrambi riscontrati nell'area di reparto provvista di soli torrini, con valori di poco superiori al limite di sensibilità analitica.

In media le concentrazioni sono inferiori nell'area in cui è stata installata la cappa, con importanti differenze per concentrazioni di polveri inalabili. La riduzione dei livelli di esposizione attribuibile alla presenza della cappa è di circa il 40%, con una riduzione più significativa per le polveri e leggermente inferiore per gli IPA totali.

In particolare presso l'area con cappa per le polveri inalabili la concentrazione è risultata in tre campioni su cinque inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,1 \text{ mg/m}^3$ ), con concentrazioni medie  $M= 0,09 \text{ mg/m}^3$  [MG  $0,08 \text{ mg/m}^3$ - IC 90%  $0,04 - 0,14 \text{ mg/m}^3$ ], mentre lungo le linee 100, 200, 300 e 400 le concentrazioni sono maggiori  $M= 0,15 \text{ mg/m}^3$  [MG  $0,14 \text{ mg/m}^3$ - IC 90%  $0,10 - 0,19 \text{ mg/m}^3$ ], con tutti i risultati superiori a limite di rilevabilità analitica.



Le concentrazioni di IPA sono risultate per l'area con cappa di MG  $0,129 \mu\text{g/m}^3$  - IC 90%  $0,063 - 0,266 \mu\text{g/m}^3$ ], confrontabili quindi con la media del settore. Nell'area senza cappa le concentrazioni sono comprese tra  $0,149 \mu\text{g/m}^3$  e  $0,222 \mu\text{g/m}^3$ . indicando, seppur in modo non completo a causa del numero limitato di campioni disponibili, livelli superiori correlabili all'assenza di un sistema di ventilazione forzata localizzata.

I risultati ottenuti riguardano campionamenti effettuati durante giornate particolarmente calde o comunque effettuate quando i finestroni presenti e altre porte di accesso ai reparti risultavano aperte e quindi con una evidente diluizione degli inquinanti, agevolata anche dalla cubatura dei locali, decisamente superiore rispetto ad altri impianti analizzati.

In analogia con quanto accaduto presso la ditta A e in considerazione anche di quanto segnalato dai lavoratori, è da ipotizzare che nel periodo invernale la situazione possa essere differente, con un maggior carico di inquinanti aerodispersi, sia per la chiusura di alcune aperture, sia per una possibile riduzione dell'aria estratta.

## **Analisi qualitative su canister**

A seguito dell'acquisto da parte della struttura laboratoristica di ARPA di Grugliasco di mezzi di captazione di aria tal quale (canister) sono stati effettuati una serie di prelievi per l'analisi qualitativa di alcune delle sostanze organiche che si sviluppano o si possono sviluppare presso i reparti di vulcanizzazione. Proprio le finalità di questo tipo di prelievo, di caratterizzazione degli inquinanti emessi e al fine di ridurre l'eventuale presenza di sostanze che potessero essere generate in altre aree dei reparti, sono stati effettuati prelievi anche "alla sorgente", al momento dell'apertura degli stampi, in posizione superiore allo stampo o leggermente laterale (in funzione anche dell'accessibilità). I risultati evidenziano la presenza di numerosi composti. Sono state identificate oltre 70 sostanze, con una percentuale di riconoscimento minima del 75%.

Praticamente in tutti i campioni è stata riscontrata la presenza di anilina e di altri derivati dell'anilina (tra le quali una n-nitrosoamina), toluidina e derivati, componenti che possono essere presenti in tracce come contaminante delle ammine utilizzate e/o che si generano per decomposizione termica della 6PPD, utilizzata in tutti gli stabilimenti.

E' stato riscontrato anche il solfuro di carbonio, composto che si forma dalla decomposizione di alcuni additivi utilizzati nel settore, la cui presenza è segnalata anche nei dati reperibili dalla letteratura scientifica.

Altre sostanze di rilievo identificate sono altre ammine e composti aromatici quali il benzene, il toluene, lo stirene, gli xileni, altri alchil benzeni e il naftalene. Altre molecole identificate appartengono alle famiglie degli ftalati, degli alcani, dei cicloalcani e il benzotiazolo.

## CONCLUSIONI

Il progetto ha permesso di affrontare in modo omogeneo un settore di produzione, come quello della produzione pneumatici, che presenta numerose problematiche, sia per quel che riguarda la valutazione dell'esposizione che per la possibile associazione con le patologie segnalate, in quanto è caratterizzato da un'esposizione a miscele complesse, composte anche da centinaia di sostanze.

Sono stati scelti, in funzione dell'analisi bibliografica effettuata e delle disponibilità analitiche dei laboratori ARPA, alcuni parametri ritenuti significativi ai fini dell'esposizione e analizzati con sistematicità presso gli stabilimenti oggetto del piano di comparto. Tale tipologia di intervento ha permesso una migliore valutazione delle soluzioni impiantistiche adottate dalle aziende, anche alla luce di quanto emerso dalla relazione sui sistemi di ventilazione redatta dal Politecnico di Milano.

I risultati dei monitoraggi hanno confermato quelle che erano le informazioni reperibili nella letteratura scientifica, che indicano come il settore sia caratterizzato da un'esposizione a numerosi agenti chimici, presenti in genere in livelli non elevati, a volta anche in tracce, ai quali però è associato un eccesso di malattie tumorali, di attività mutagena del particolato e di malattie dell'apparato respiratorio e da contatto. Queste evidenze sono confermate anche negli studi più recenti, nonostante i miglioramenti intervenuti nel settore, e indicano che pur essendo stato ridotto nel tempo il rischio, non è stato ancora eliminato.

L'effettuazione di campioni di controllo presso aree "pulite" degli stabilimenti (uffici) ha permesso di escludere per inquinanti ubiquitari come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) il contributo ambientale, uno dei principali fattori di confusione quando si è in presenza di "basse" concentrazioni, identificando lo stampaggio del pneumatico come la sorgente degli IPA riscontrati nei reparti di cottura.

I risultati dei monitoraggi hanno confermato le informazioni reperibili nella letteratura scientifica, che indicano come il settore sia caratterizzato da un'esposizione a numerosi agenti chimici, presenti in genere in livelli non elevati, a volta anche in tracce, ai quali però è associato un eccesso di malattie tumorali, di attività mutagena del particolato e di malattie dell'apparato respiratorio e da contatto. Queste evidenze sono confermate anche negli studi più recenti, nonostante i miglioramenti intervenuti nel settore ed indicano che, pur essendo stato ridotto nel tempo, il rischio non è stato ancora eliminato.

L'effettuazione di campioni di controllo presso aree "pulite" degli stabilimenti (uffici) ha permesso di escludere per inquinanti ubiquitari come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici



(IPA) un significativo contributo ambientale, uno dei principali fattori di incertezza quando si è in presenza di “basse” concentrazioni, identificando lo stampaggio del pneumatico come la sorgente degli IPA riscontrati nei reparti di cottura.

Differenze significative si sono riscontrate tra la vulcanizzazione di pneumatici in funzione delle loro dimensioni, con una maggiore emissione degli inquinanti presso i reparti di produzione di pneumatici per auto, legata ad un tempo inferiore di vulcanizzazione ed una maggiore concentrazione di presse.

Differenze rilevanti sono riscontrate nel confronto tra le concentrazioni misurate in funzione della tipologia di soluzione impiantistica adottata dalle diverse ditte e tra le soluzioni adottate all'interno degli stessi stabilimenti, quando presenti diverse tecnologie. In alcune situazioni si sono identificate eventuali criticità puntuali.

Alcuni sistemi di prevenzione adottati hanno mostrato una limitata efficacia e un'elevata variabilità dell'efficienza, soprattutto per le tecnologie che sfruttano in parte il contributo della ventilazione naturale, non rispondendo a condizioni di buona tecnica e di adozione di migliori tecnologie in grado di limitare l'esposizione a numerosi agenti chimici in un settore caratterizzato potenzialmente da effetti cancerogeni e/o mutageni.

L'intervento ha dimostrato come un migliore controllo delle emissioni generate durante la vulcanizzazione è in grado di ridurre significativamente e in modo efficace i livelli di esposizione, con fattori di riduzione differenti per polveri e IPA. Efficaci interventi di riduzione delle concentrazioni sono il confinamento delle presse, la presenza di aspirazione forzata e l'immissione di aria pulita e condizionata.

L'adozione di quelle che possono essere considerate le migliori tecnologie riscontrate nel comparto permette di ottenere livelli di polveri medi pari a  $M = 0,12 \text{ mg/m}^3$  [MG  $0,10 \text{ mg/m}^3$ - IC 90%  $0,08 - 0,13 \text{ mg/m}^3$ ]. Nelle stesse condizioni le concentrazioni di IPA totali sono in media  $M = 0,178 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  [MG  $0,134 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  - IC 90%  $0,100 - 0,179 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ], valori di concentrazione comunque decisamente superiori a quelle presenti nei campioni effettuati presso gli uffici.

Questi interventi di prevenzione permettono quindi di ottenere importanti miglioramenti nelle condizioni degli ambienti di lavoro, con la possibilità di ridurre nel tempo la probabilità di sviluppo di malattie attualmente correlate o correlabili

all'esposizione occupazionale ad agenti chimici, cancerogeni e/ mutageni nell'industria della produzione dei pneumatici.

L'utilizzo di altre soluzioni di ventilazione, di efficacia più limitata o l'assenza di sistemi di ventilazione localizzata, comportano nell'area dei vulcanizzatori concentrazioni decisamente più alte, anche di 4-5 volte maggiori.

Tutti gli impianti hanno comunque presentato situazioni migliorabili, anche con piccoli interventi di maggior confinamento delle aree di pressa, in particolare per le aree di inizio e fine linea (zona di scarico dei pneumatici).

Durante le varie fasi di avanzamento del progetto, si è riscontrato che da parte delle ditte sono stati effettuati alcuni interventi per risolvere o ridurre alcune situazioni riscontrate al momento dei sopralluoghi. In particolare sono state fatti interventi sostanziali sulle linee di vulcanizzazione presenti presso la ditta D, ancora in fase di ultimazione, e presso il reparto di ricopertura della ditta C. Presso la ditta A è stato inoltre sostituito un prodotto costituito da una miscela di arilparafenilendiammine, non meglio specificate, con un prodotto contenente solo 6PPD.

Nei reparti di vulcanizzazione possono assumere particolare rilevanza nel quadro espositivo tutta una serie di operazioni, sia per la gestione degli impianti che per la loro manutenzione, che vengono effettuate lungo le linee di vulcanizzazione o in aree quali le passerelle e i tappeti di raffreddamento dei pneumatici vulcanizzati.

In tutti gli stabilimenti, anche quelli con una maggiore automazione, è stata riscontrata in tutte le giornate di prelievo la presenza lungo le linee di vulcanizzatori di numerosi operatori. Gli interventi di bonifica dovrebbero quindi anche essere indirizzati a ridurre l'esposizione durante queste operazioni.

Cuneo, 05/10/07

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. Pollution par les fumées de vulcanisation s l'industrie du caoutchouc. J.F. Certin et Al. Cahiers de notes documentaires n° 154 1° trimestre 1994 pp35-42
- [2]. Exposure to Nitrosamines, Carbon Black, Asbestos, and Talc and Mortality from stomach, Lung, and Laryngeal Cancer in a Cohort of Rubber Workers. K. Straif et Al. American Journal of Epidemiology. Vol. 152 numero 4 15 agosto 2000 pp. 297 - 306
- [3]. Cancer risk in the rubber industry: a review of the recent epidemiological evidence M. Kogevinas et Al. Occup Environ Med 1998; Vol 55 pp. 1 – 12
- [4]. IARC [1982]. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: the rubber industry. Vol. 28. Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.
- [5]. N-nitrosamines. L. Jay et Al. Occupational Medicine Vol. 14, n° 4. pp.839 – 848.
- [6]. Exposure related mutagens in urine of rubber workers associated with inhalable particulate and dermal exposure. Vermeulen R. Et AL. Occup Environ Med. 2003 Feb;60(2):97-103.
- [7]. Monitoring airborne genotoxicants in the rubber industry using genotoxicity tests and chemical analyses. Monarca S. et AL. Mutat Res. 2001 Feb 20;490(2):159-69.
- [8]. Exposure to mutagenic airborne particulate in a rubber manufacturing plant. Fracasso ME et AL. Mutat Res. 1999 Apr 26;441(1):43-51.
- [9]. Mutagenicity of airborne particulates in the rubber industry. Baranski B et Al. J Appl Toxicol. 1989 Dec;9(6):389-93.
- [10]. N-nitrosoamines volatiles dans l'industrie du caoutchouc. B. Oury et Al. Cahiers de notes documentaires. N° 168 3° trimestre 1997. pp. 441 – 452.
- [11]. Assessment of exposure to carcinogenic N-nitrosamines in the rubber industry. B. Oury et Al. Int Arch Occup Environ Health. 1997 Vol. 70 pp. 261 – 271.
- [12]. Worker Exposure to Nitrosamines in a Rubber Vehicle Sealing Plant. BD Reh, JM Fajen. AIHAJ Vol 57. pp 918-923 (1996)
- [13]. Vermeulen R, Bos RP, Pertjjs J, Kromhout H. Exposure related mutagens in urine of rubber workers associated with inhalable particulate and dermal exposure. Occup Environ Med. 2003 Vol. 60(2):97-103.

- [14]. Mutagenic profile of rubber dust and fume exposure in two rubber tire companies. Vermeulen R, Bos RP, de Hartog J, van Drooge H, Kromhout H. *Mutat Res.* 2000. Vol. 468(2). pp.165-171.
- [15]. Workplace risk factors for cancer in the German rubber industry: part 1. Mortality from respiratory cancers. SK Weiland et Al. *Occup Environ Med* 1998; vol. 55. pp. 317-324.
- [16]. Workplace risk factors for cancer in the German rubber industry: part 2. Mortality from non-respiratory cancers. SK Weiland et Al. *Occup Environ Med* 1998; vol. 55. pp. 325-332.
- [17]. Cancer mortality in the British rubber industry: 1946-1980. T Sorahan et Al. *British Journal of Industrial Medicine* 1986. Vol. 43. pp. 363-373.
- [18]. Cancer risk in the rubber industry : a review of the recent epidemiological evidence. M Kogevinas et Al. *Occup Environ Med.* 1998. Vol.55. pp. 1-22
- [19]. Exposure to Nitrosamines, Carbon Black, Asbestos, and Talc and Mortality from Stomach, Lung, and Laryngeal Cancer in a Cohort of Rubber Workers. K Straif et Al. *American Journal of Epidemiology.* Vol.152. n.4. pp. 297-306. 2000.
- [20]. A meta-analysis of risk estimates for prostate cancer related to tire and rubber manufacturing operations. E Roland et Al. *J Occup Environ Med.* Vol 41. n°12. pp. 1079-1084.
- [21]. Cancer mortality in a northern Italian cohort of rubber workers. E Negri et Al. *British Journal of Industrial Medicine.* 1989. Vol.46. pp. 626-628.
- [22]. Rubber Industry Epidemiology. SV Roth. *Occup Med.* Vol.14. 1999. pp.849-856.
- [23]. ISPEL 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.
- [24]. Cohort mortality study of rubber and plastics product makers in Italy. E. Ietri, S Belli, P Comba, A Gerosa, GB Raffi, RM Pirastu. *Occup Med* Vol 47. pp. 417-422- 1997
- [25]. Respiratory symptoms and occupational exposure. A cross-sectional study in a contemporary general population cohort. R. Vermulen, H Smit, H Kromhout, D Heederik. *Environ Health.* 2002;1(1):5.
- [26]. Historical limitation of determinant based exposure grouping in the rubber manufacturing industry. R. Vermulen, H Kromhout. *Occup Environ. Med* 2005; Vol.62; 793 – 799.

- [27]. Trends in exposure to inhalable particulate and dermal contamination in the rubber manufacturing industry. R. Vermulen. *Annals of Occupational Hygiene*. 2000, vol. 44. pp. 343-354.
- [28]. Mutagenic exposure in the rubber manufacturing industry; An industry-wide survey. E Vermeulen, RP Bos, H Kromohout. *Mutation Research*. 2001. Vol.490(1). pp. 27-34
- [29]. Monitoring airborne genotoxicants in the rubber industry using genotoxicity tests and chemical analyses. S Monarca et Al. *Mutation Research*. Vol. 490. 2001. pp. 159-169.
- [30]. A database of Exposure in the Rubber Manufacturing Industry: design and quality control. F De Vocht et Al. *Ann Occup Hyg*. Vol 49. n° 8. pp. 691-701. 2005.
- [31]. Exposure to Rubber fume and Rubber Process Dust in the General Rubber Goods, Tyre Manufacturing and Retread Industries. AA Dost, D Redman, G Cox. *Ann. Occup. Hyg*. Vol.44 n°5. pp 329-342. 2000.
- [32]. Ascertainment of hand dermatitis using a symptom-based questionnaire; applicability in an industrial population. E Vermoeulen. *Contact dermatitis*; 2002; vol. 42. pp.202-206
- [33]. Rubber manufacture: sampling and identification of volatile pollutants. Cocheo V, Bellomo ML, Bombi GG [1983]. *Am Ind Hyg Assoc J* 44(7):521–527
- [34]. Exposure to high concentrations of nitrosamines and cancer mortality among a cohort of rubber workers. K Straif et Al. *Occup Environ Med*. 2000. Vol.57. pp.180-187.
- [35]. Pulmonary effects of inhaled dust and fumes: exposure-response study in rubber workers. E Meijer et Al. *Am J Ind Med* Vol. 33 pp. 16-23. 1998.
- [36]. Cytogenic Risk Assessment in Workers of Rubber Industry. S Yadav, AK Chhillar. *IHJG* 1(4). pp.243-248- 2001.
- [37]. Empirical modelling of chemical exposure in the rubber-manufacturing industry. H Kromohout. *Ann Occ Hyg*. Vol 38. n°1 pp 3-22. 1994
- [38]. Prevention and control of chemical exposure in the rubber manufacturing industry in the Netherlands. P Swuste et Al. *Ann Occup Hyg* Vol.37 pp. 117-134. 1993
- [39]. Urothelial cell DNA adducts among rubber manufacturing workers. R Vemeulen et AL. *Environ Mol Mutagen*. 2002;39(4): pp.306-13
- [40]. Historical limitation of determinant based exposure grouping in the rubber manufacturing industry. R Vermeulen, H Kromhout. *Occup Environ Med* 2005. Vol.62. pp.793-799.

- [41]. Occupational exposure to rubber vulcanization products during repair of rubber conveyor belts in a brown coal mine. JP Gromiec. J Environ Monit. 2002. Vol.4. pp. 1054-1059.
- [42]. La valutazione dell'esposizione tramite misurazione degli agenti chimici. R Riggio, C Cassinelli, P Castellano, C Arcari. Atti del convegno RisCh 06. Modena 13/10/06. Vol.1 pp.289-315.
- [43]. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS by HPLC: METHOD 5506, Issue 3, dated 15 January 1998
- [44]. OSHA (Occupational Safety & Health Administration), organic method #87, date February 1991
- [45]. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition PARTICULATES NOT OTHERWISE REGULATED, TOTAL: METHOD 0500, Issue 2, dated 15 August 1994
- [46]. EPA Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, dated January 1999
- [47]. EPA Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, dated January 1997
- [48]. MDHS n° 47/2 Determination of rubber process dust rubber fume (measured as cyclohexane-soluble material) in air. June 1999. HSE

Siti web:

[www.osha.gov](http://www.osha.gov)

[www.cdc.gov/niosh](http://www.cdc.gov/niosh)

[www.iarc.fr](http://www.iarc.fr)

<http://exasrub.iras.uu.nl/>

[www.pubmed.com](http://www.pubmed.com)