

Prof. Alessandro Bacaloni

Sapienza Università degli Studi di Roma - Dipartimento di Chimica

RISCHIO DA ESPOSIZIONE A SOSTANZE CHIMICHE

1 Introduzione

2 Sostanze pericolose

2.1 Identificazione

2.2 Etichettatura

2.3 Schede di sicurezza

2.4 Regolamenti REACH e GHS/CLP

3 Il concetto di esposizione

4 Il valore limite di esposizione

4.1 Il significato dei valori limite

4.2 I TLV dell'ACGIH

4.3 I valori limite nella normativa nazionale

5 L'accertamento strumentale del rischio di esposizione

5.1 Principi

5.2 Il campionamento

5.3 L'analisi

6 Definizioni e classificazioni

7 Metodi di rilevazione degli inquinanti aeriformi

8 Misure di prevenzione e protezione

9 Criteri di valutazione del rischio

1 Introduzione

La presenza in ambiente lavorativo di sostanze chimiche rappresenta genericamente, com'è noto, un fattore di rischio sia per la sicurezza che per la salute degli operatori. L'importanza dell'argomento impone quindi la sua trattazione specifica in questo capitolo, dedicato alla esposizione professionale ad agenti chimici (quindi allo studio dei fattori di rischio per la salute), riservando l'analisi dei rischi per la sicurezza (incendio, esplosione, ecc.) ad altre parti del trattato. La recente emanazione del D.Lgs. n. 81/08 (il cosiddetto Testo Unico sulla Sicurezza) conferma quanto detto: tale decreto essenzialmente mantiene quanto previsto dal D.Lgs. n. 626/94, al titolo VII bis, che determina i requisiti minimi per la protezione dei lavoratori contro i rischi per la salute e la sicurezza che derivano, o possono derivare, dagli effetti di agenti chimici presenti sul luogo di lavoro o come risultato di ogni attività lavorativa che comporti la presenza di agenti chimici.

Ai fini del titolo IX, Capo I, del D.Lgs. 81/08 si intende per:

a) agenti chimici: tutti gli elementi o composti chimici, sia da soli sia nei loro miscugli, allo stato naturale o ottenuti, utilizzati o smaltiti, compreso lo smaltimento come rifiuti, mediante qualsiasi attività lavorativa, siano essi prodotti intenzionalmente o no e siano immessi o no sul mercato;

b) agenti chimici pericolosi:

1) agenti chimici classificati come sostanze pericolose ai sensi del decreto legislativo 3 febbraio 1997, n. 52, e successive modifiche, nonché gli agenti che corrispondono ai criteri di classificazione come sostanze pericolose di cui al predetto decreto. Sono escluse le sostanze pericolose solo per l'ambiente;

2) agenti chimici classificati come preparati pericolosi ai sensi del decreto legislativo 14 marzo 2003, n. 65, e successive modifiche, nonché gli agenti che rispondono ai criteri di classificazione come preparati pericolosi di cui al predetto decreto. Sono esclusi i preparati pericolosi solo per l'ambiente;

3) agenti chimici che, pur non essendo classificabili come pericolosi, in base ai punti 1) e 2), possono comportare un rischio per la sicurezza e la salute dei lavoratori a causa di loro proprietà chimico-fisiche chimiche o tossicologiche e del modo in cui sono utilizzati o presenti sul luogo di lavoro, compresi gli agenti chimici cui è stato assegnato un valore limite di esposizione professionale;

c) attività che comporta la presenza di agenti chimici: ogni attività lavorativa in cui sono utilizzati agenti chimici, o se ne prevede l'utilizzo, in ogni tipo di procedimento, compresi la produzione, la manipolazione, l'immagazzinamento, il trasporto o l'eliminazione e il trattamento dei rifiuti, o che risultino da tale attività lavorativa;

d) valore limite di esposizione professionale: se non diversamente specificato, il limite della concentrazione media ponderata nel tempo di un agente chimico nell'aria all'interno della zona di respirazione di un lavoratore in relazione ad un determinato periodo di riferimento; un primo elenco di tali valori è riportato nell' All. XXXVIII;

e) valore limite biologico: il limite della concentrazione del relativo agente, di un suo metabolita, o di un indicatore di effetto, nell'appropriato mezzo biologico; un primo elenco di tali valori è riportato nell'All. XXXIX;

f) sorveglianza sanitaria: la valutazione dello stato di salute del singolo lavoratore in funzione dell'esposizione ad agenti chimici sul luogo di lavoro;

g) pericolo: la proprietà intrinseca di un agente chimico di poter produrre effetti nocivi;

h) rischio: la probabilità che si raggiunga il potenziale nocivo nelle condizioni di utilizzazione o esposizione.

Nel prosieguo della dispensa si cercherà di fornire le nozioni alla base di queste definizioni, nonché di delineare un percorso logico che porti alla formulazione di criteri accettabili per quella che costituisce un obbligo fondamentale del datore di lavoro, la valutazione dei rischi da agenti chimici, così caratterizzata dallo stesso decreto:

“ ...il datore di lavoro determina, preliminarmente l'eventuale presenza di agenti chimici pericolosi sul luogo di lavoro e valuta anche i rischi per la sicurezza e la salute dei lavoratori derivanti dalla presenza di tali agenti, prendendo in considerazione in particolare:

a) le loro proprietà pericolose;

b) le informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal produttore o dal fornitore tramite la relativa scheda di sicurezza predisposta ai sensi dei decreti legislativi 3 febbraio 1997, n. 52 e 14 marzo 2003, n. 65 e successive modifiche;

c) il livello, il tipo e la durata dell'esposizione;

d) le circostanze in cui viene svolto il lavoro in presenza di tali agenti, compresa la quantità degli stessi;

e) i valori limite di esposizione professionale o i valori limite biologici, di cui un primo elenco è riportato negli allegati XXXVIII e XXXIX;

f) gli effetti delle misure preventive e protettive adottate o da adottare;

g) se disponibili, le conclusioni tratte da eventuali azioni di sorveglianza sanitaria già intraprese.

2 Sostanze pericolose

Le sostanze pericolose sono quelle definite dall'art. 2 della L. n. 256/1974; la loro classificazione, anche ai fini dell'imballaggio e dell'etichettatura, è soggetta a modifiche ed

integrazioni ad opera del Ministero della Sanità mediante decreto, in recepimento delle Direttive Europee specifiche, in modifica o adeguamento della direttiva "madre" 67/548/CEE. Tali Direttive riguardano il ravvicinamento delle disposizioni legislative regolamentari e amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e alla etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi, gli adeguamenti al progresso tecnico ed i principi per la valutazione dei rischi per l'uomo e per l'ambiente delle sostanze stesse. Ad oggi, siamo giunti al recepimento nella normativa nazionale del 28° adeguamento della Direttiva 67/548/CEE (Il 29° è in via di recepimento).

Dalla Direttiva vengono considerate "pericolose" le seguenti sostanze e preparati:

a) *esplosivi*: che possono esplodere per effetto della fiamma o che sono sensibili agli urti e agli attriti più del dinitrobenzene;

b) *comburenti*: che a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, provocano una forte reazione esotermica;

c) *facilmente infiammabili*:

- che a contatto con l'aria, a temperatura normale e senza ulteriore apporto di energia, possono riscaldarsi e infiammarsi, ovvero:

- che allo stato solido possono facilmente infiammarsi per la rapida azione di una sorgente di accensione e che continuano a bruciare o a consumarsi anche dopo l'allontanamento della sorgente di accensione, ovvero:

- che allo stato liquido hanno il punto di infiammabilità inferiore a 21°C, ovvero:

- che allo stato gassoso si infiammano a contatto con l'aria a pressione normale, ovvero:

- che, a contatto con l'acqua o l'aria umida, sprigionano gas facilmente infiammabili in quantità pericolose;

d) *infiammabili*: che allo stato liquido hanno il punto di infiammabilità tra i 21°C e 55°C;

e) *tossici*: che, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono comportare rischi gravi, acuti o cronici, ed anche la morte;

f) *nocivi*: che per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea, possono comportare rischi di gravità limitata;

g) *corrosivi*: che, a contatto con i tessuti vivi, possono esercitare su di essi un'azione distruttiva;

h) *irritanti*: che, pur non essendo corrosivi, possono produrre al contatto immediato, prolungato o ripetuto con la pelle e le mucose una reazione infiammatoria;

i) *altamente infiammabili* (o estremamente infiammabili): le sostanze ed i preparati liquidi il cui punto di infiammabilità è inferiore a 0°C ed il cui punto di ebollizione è inferiore o pari a 35°C;

l) *altamente tossici* (o molto tossici): le sostanze ed i preparati che per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono comportare rischi estremamente gravi, acuti o cronici, ed anche la morte;

m) *pericolosi per l'ambiente*: le sostanze ed i preparati la cui utilizzazione presenta o può presentare rischi immediati o differiti per l'ambiente;

n) *cancerogeni*: le sostanze ed i preparati che per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono produrre il cancro o aumentarne la frequenza;

o) *teratogeni*: le sostanze che assorbite da donne in gravidanza possono provocare malformazioni dell'embrione;

p) *mutageni*: le sostanze che assorbite dall'organismo possono provocare lo sviluppo di alterazioni genetiche ereditarie.

Inoltre, fra le altre, vengono fornite le seguenti definizioni:

Fra di rischio (frasi R)

Fra standard che illustrano in forma sintetica i rischi connessi all'utilizzo ed alla manipolazione di sostanze pericolose, identificabili singolarmente da una sigla costituita dalla lettera R seguita da un numero.

Consigli di prudenza (frasi S)

Fra standard che descrivono succintamente le procedure di sicurezza da mettere in atto al fine di minimizzare i rischi connessi all'utilizzo ed alla manipolazione di sostanze pericolose, identificabili singolarmente da una sigla costituita dalla lettera S seguita da un numero.

Simboli ed indicazioni di pericolo

I simboli di pericolo, secondo l'art. 20 del D.Lgs. 52/97, sono stampati in nero su fondo giallo-arancione e sono conformi all'all. II del decreto medesimo; le indicazioni scritte di pericolo, nonché le loro sigle, sono definite in base alla stessa normativa.

2.1 Identificazione

La denominazione chimica della sostanza fa riferimento essenzialmente alle denominazioni IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances), EILINCS (European List of Notified Chemical Substances) e ISO (International Standard Organization).

Tali nomenclature chimiche sono tutte riconosciute a livello internazionale. Nella scheda identificativa della sostanza per la quale è richiesta la notifica (fascicolo di base) sono

richieste la denominazione IUPAC, la denominazione CAS (se disponibile) ed altre eventuali denominazioni (comuni, commerciali, abbreviazioni).

Il numero identificativo delle sostanze fa riferimento a diversi cataloghi, inventari o elenchi di sostanze esistenti. In particolare sono considerati:

- i numeri CEE;
- i numeri CAS;
- i numeri EINECS;
- i numeri EILINCS.

I numeri CEE sono i numeri identificativi di tutte le sostanze dell'Allegato I al D.M. 28 Aprile 1997 (in attuazione dell'art. 37, D.Lgs 3 febbraio 1997, n. 52) e sono caratterizzati da una sequenza numerica del tipo ABC-RST-VW-Y (ad esempio, per l'acido fluoridrico si ha 009-002-00-6), ove:

- con ABC è riportato il numero atomico dell'elemento chimico caratteristico della sostanza, preceduto da un numero di zeri necessario a completare la sequenza (ad es. per l'acido fluoridrico: ABC = 009 dove 9 è il numero atomico del fluoro), oppure, relativamente alle sole sostanze pericolose organiche, è indicato il numero appartenente alla categoria convenzionale assegnata (da 601 a 649);
- con RST si indica il numero progressivo delle sostanze facenti parte della medesima sequenza ABC;
- con VW si esprime la forma con cui è commercializzata o prodotta;
- con Y si indica una cifra di controllo determinata dall'ISBN (*International Standard Book Number*).

I numeri CAS (*Chemical Abstract Service*) sono relativi a tutte quelle sostanze facenti parte degli della banca dati CAS.

I numeri EINECS (*European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances*) ed EILINCS (*European List of Notified Chemical Substances*), fanno rispettivamente riferimento, gli uni, alle sostanze contenute nell'inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti a carattere commerciale, gli altri, alle sostanze pericolose per le quali è stata presentata una notifica ai sensi della direttiva n. 92/32/CEE. I numeri EILINCS sono contraddistinti da una sequenza numerica di sette cifre del tipo XXX-XXX-X a partire dal numero 200-000-8, mentre i numeri EINECS sono anch'essi rappresentati da una sequenza numerica di sette cifre del tipo XXX-XXX-X, ma partire dal numero 400-010-9. I numeri EINECS comprendono sia sostanze in forma idrata che in forma anidra.

2.2 Etichettatura

Le sostanze ed i preparati pericolosi debbono riportare sull'imballaggio una etichetta (art. 20, D.Lgs. 52/97 ed art. 6, D.Lgs. 65/03), appostavi a cura del produttore, contenente indicazioni relative a:

- 1) il nome, indirizzo e recapito telefonico del produttore, distributore o importatore;
- 2) la denominazione della sostanza o, nel caso di preparati, delle sostanze pericolose presenti;
- 3) i simboli standard, neri su fondo arancione, e le indicazioni dei pericoli principali;
- 4) le frasi standard (R) relative ai rischi specifici connessi all'utilizzo della sostanze;
- 5) le frasi standard (S) di prudenza pertinenti all'uso delle sostanze stesse;
- 6) il quantitativo nominale del contenuto della confezione, nel caso di prodotto venduto al dettaglio.

L'etichetta, le cui caratteristiche sono definite per legge (all. VI del D.M. 28 aprile 1997) tiene conto, pertanto, dei pericoli potenziali connessi con la manipolazione ed utilizzazione della sostanza, di cui i più gravi sono contraddistinti da una specifica simbologia appresso riportata; in appendice sono riportati anche gli elenchi delle frasi di rischio e dei consigli di prudenza standard.

2.3 Schede di sicurezza

Chiunque, produttore, distributore od importatore, immetta sul mercato una sostanza od un preparato pericoloso ha l'obbligo di fornire all'utilizzatore una scheda informativa in materia di sicurezza (art. 25, D.Lgs. 52/97 ed art. 9, D.Lgs. 65/03). La scheda di sicurezza costituisce una documentazione ovviamente ben più dettagliata ed esaustiva dell'etichettatura e rappresenta una vera e propria linea guida sull'utilizzo, manipolazione, smaltimento della sostanza o preparato in questione, ivi compresi le precauzioni ed i provvedimenti da adottare in caso di imprevisti ed emergenze. Le caratteristiche delle schede di sicurezza sono stabilite dal D.M. 4 aprile 1997 ed, in particolare, esse debbono contenere le seguenti sedici voci obbligatorie:

- 1) elementi identificativi della sostanza o del preparato e della società o impresa produttrice;
- 2) composizione ed informazione sugli ingredienti;
- 3) identificazione dei pericoli;
- 4) misure di primo soccorso;
- 5) misure antincendio;
- 6) misure in caso di fuoriuscita accidentale;
- 7) manipolazione e stoccaggio;
- 8) controllo dell'esposizione e protezione individuale;

- 9) proprietà fisiche e chimiche;
- 10) stabilità e reattività;
- 11) informazioni tossicologiche;
- 12) informazioni ecologiche;
- 13) considerazioni sullo smaltimento;
- 14) informazioni sul trasporto;
- 15) informazioni sulla regolamentazione;
- 16) altre informazioni.

2.4 Regolamenti REACH e GHS/CLP

Recentemente, l'introduzione dei regolamenti REACH (acronimo di Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) e GHS/CLP (acronimo di Globally Harmonized System/Classification, Labeling and Packaging) hanno portato delle modifiche a quanto sopra esposto. Innanzitutto è utile rammentare che un regolamento europeo si applica contemporaneamente nei 27 Stati membri, contrariamente alle direttive che necessitano di un atto nazionale di recepimento (in Italia per attuare le disposizioni di una direttiva occorre emanare un decreto legislativo).

Si calcola che circa 30.000 sostanze siano commercializzate nella U.E. in quantità > 1 tonnellata/anno, ma il sistema legislativo precedente permetteva un'adeguata gestione dei rischi solo per poche migliaia di sostanze: per le cosiddette "nuove sostanze" al 1981. Per la maggior parte delle sostanze presenti sul mercato prima del settembre 1981 ("sostanze esistenti") mancano informazioni sulle proprietà fisico-chimiche, sugli aspetti tossicologici e ambientali.

Il Regolamento REACH ha lo scopo di:

- assicurare un elevato livello di protezione della salute umana e dell'ambiente;
- acquisire maggiore conoscenza tossicologica ed ecotossicologica per circa 30.000 sostanze (prodotte/importate con quantitativi >1 T/anno) ed evitare studi non necessari su animali vertebrati (procedura di registrazione);
- vietare la fabbricazione e/o l'immissione sul mercato per determinati usi di sostanze chimiche (procedura di restrizione);
- concedere la possibilità di determinati usi con la garanzia della sicurezza d'uso per sostanze very high concern (altamente preoccupanti) (procedura di autorizzazione);

Le disposizioni del Regolamento REACH:

- ❖ si applicano alla fabbricazione, all'immissione sul mercato o all'uso di sostanza (in quanto tale, in preparato o in articolo) e all'immissione sul mercato di preparati
- ❖ si basano sul principio di precauzione: ai fabbricanti, agli importatori e utilizzatori a valle spetta l'obbligo di fabbricare, immettere o utilizzare sostanze che non arrecano danno alla salute umana o all'ambiente.

3 Il concetto di esposizione

L'utilizzazione di una sostanza chimica (o la presenza nell'ambiente lavorativo di un agente fisico o biologico) non costituisce, di per sé, necessariamente un rischio effettivo per la salute, in quanto questo dipende e deriva solo dalle intrinseche caratteristiche tossicologiche della sostanza ed, in funzione di queste, dalle modalità del contatto che si realizza nel corso dell'attività lavorativa. Interessa, cioè, conoscere la quantità di sostanza alla quale un soggetto si trova effettivamente esposto ed il relativo periodo tempo di esposizione, tenendo conto delle possibili vie di penetrazione nell'organismo (ingestione, inalazione, contatto cutaneo) da parte della sostanza stessa.

Ad esempio, due agenti chimici, aventi lo stesso grado di tossicità ma con caratteristiche chimico-fisiche differenti, possono costituire un rischio potenziale per la salute di entità estremamente diversa; infatti, se l'uno presenta una bassa tensione di vapore e l'altro è altamente volatile, a parità di modalità e quantità di utilizzo, l'esposizione ai vapori del secondo composto sarà sicuramente più severa. Inoltre può verificarsi, durante la utilizzazione in lavorazioni industriali, che una sostanza possa subire significativi mutamenti chimici e/o fisici, con susseguenti variazioni delle caratteristiche di nocività; ad esempio, nelle lavorazioni di materiali solidi di grosse dimensioni si possono sviluppare polveri costituite da particelle inalabili. E' pertanto di estremo interesse conoscere le caratteristiche chimico-fisiche (densità, volatilità, granulometria, ecc.) degli inquinanti presenti.

E' evidente quindi, la necessità di conoscere, per ogni inquinante, oltre al suo meccanismo di azione, la sua effettiva concentrazione ambientale, essenzialmente in aria, in considerazione del fatto che, nella maggior parte dei casi, la via principale di assorbimento dell'inquinante è quella inalatoria.

Ragionamento del tutto analogo va fatto per gli agenti fisici e biologici, per i quali va considerata in qualche modo sia "l'intensità" dell'esposizione (con tipologia di misurazione ed unità ovviamente specifiche per il tipo di agente) che la durata della stessa.

Le considerazioni sin qui svolte mostrano l'enorme importanza ed attualità della esatta definizione delle condizioni ambientali, specie per quel che riguarda l'opera di "prevenzione".

La prevenzione, per essere efficace, deve essere rapportata all'effettivo rischio, sfruttando nel modo più corretto e più efficiente tutte le risorse della tecnica atte ad eliminare o almeno ridurre, il rischio stesso nell'ambiente.

Lo scopo finale della prevenzione è quindi quello di permettere che il lavoratore operi in un ambiente per quanto possibile sano, e ciò si ottiene attraverso l'utilizzazione di sostanze chimiche sempre meno tossiche, il miglioramento dei sistemi di abbattimento, l'effettuazione di controlli mirati ed assidui, la razionalizzazione dei cicli di lavorazione, ecc.. Questo obiettivo è concretamente raggiungibile soltanto una volta che si sia proceduto alla determinazione o

caratterizzazione dell'esposizione dei lavoratori agli agenti chimici, fisici e biologici nel corso della loro attività.

4 Il valore limite di esposizione

L'entrata a regime di quanto a suo tempo disposto dal D. Lgs. 626/94, relativamente alla valutazione dei rischi lavorativi ed alla stesura del conseguente documento della sicurezza, ha messo a nudo in modo definitivo una carenza già evidente della normativa nazionale e comunitaria, e cioè la pressoché totale assenza di valori o standard di riferimento per la stima della esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici durante l'attività lavorativa.

Le svariate ed ingegnose definizioni di rischio prodotte da vari autori e manuali, nel meritevole intento di fornire agli utilizzatori - i "valutatori del rischio" - uno strumento affidabile, completo e maneggevole nello stesso tempo, si sono scontrate con la difficoltà oggettiva di "pesare" sia l'entità dell'evento avverso dal quale ci si deve proteggere che la probabilità che esso possa effettivamente accadere. Si dovrebbe considerare inoltre che l'equazione generalmente proposta, nella forma $\text{rischio} = \text{danno (o pericolo)} \times \text{probabilità}$, nel caso dell'infortunistica presenta un significato abbastanza coerente con un prodotto matematico; al contrario, nel caso dell'azione prolungata degli agenti sopra menzionati, l'espressione più corretta di $\text{rischio} = \text{danno} \times \text{esposizione}$ è significativa di una correlazione sì reale, ma non immediatamente riducibile ad una mera operazione di aritmetica.

4.1 Il significato dei valori limite

In base a quanto appena detto, appare opportuno (in alcune occasioni, pressoché necessario) poter disporre di una serie di valori di riferimento, tali da fornire indicazioni attendibili, ripetibili e valide per una serie più vasta possibile di agenti (chimici e non) ed adattabili a diverse situazioni lavorative; nella pratica, si fa quindi ricorso ai "valori limite di esposizione professionale", stabiliti storicamente in igiene del lavoro per le sostanze nocive presenti nell'aria. In questo contesto, infatti, è utile definire i termini del problema facendo riferimento per comodità alle sostanze chimiche, ma ricordando che per gli altri agenti il concetto sviluppato è del tutto analogo.

L'igienista del lavoro deve, nello svolgimento della sua attività, tenere presenti i principi esposti; la stessa sostituzione delle varie espressioni "limiti tollerabili", "massime concentrazioni permesse", "valori limite di soglia", ecc., con la dizione riportata di "limiti di esposizione", raccomandata (1977) dal Bureau International du Travail, sta a sottolineare che il compito dell'igienista industriale, nella fase di controllo, non è tanto quello di raccogliere un gran numero di generici dati, ma di ottenere l'esatta cognizione della effettiva esposizione del lavoratore all'inquinamento.

Da qui discende l'esigenza di conoscere esattamente le concentrazioni dei vari inquinanti presenti, la loro distribuzione in un ambiente, le loro punte più alte e le loro frequenze, rapportando

questi dati alla pericolosità più o meno alta delle sostanze ed all'uso che ne viene fatto. Questa correlazione può essere utilmente condotta facendo ricorso appunto a dei valori limite di esposizione. La filosofia alla base dei vari tipi di limite via via proposti è diversa a seconda della situazione socio-economica del periodo e della nazione in cui si affrontava il problema. In questa sede può essere sufficiente accennare alle due tendenze estreme nella formulazione dei limiti, e cioè quella basata su valutazioni esclusivamente tossicologiche e sanitarie (i cosiddetti health-based occupational exposure limits) e quella che tiene in primaria considerazione fattori socio-produttivi e di fattibilità tecnica. La differenza fra i due tipi di limite è sostanziale e può essere di entità rilevante in particolari condizioni: fra quelli del primo tipo si possono annoverare i limiti proposti dall'OMS e dalla CEE, mentre fra i secondi rientrano in forme diverse i MAK (Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen) tedeschi, i PEL (Permissible Exposure Limits) dell'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) ed i limiti proposti dall'ILO (International Labour Office). E' comunque da tener presente che la determinazione dei limiti generalmente in uso è forzosamente condizionata da considerazioni extrascientifiche, economiche, socio-culturali e politiche, tipiche dello Stato che li recepisce in un determinato periodo storico.

4.2 I TLV dell'ACGIH

In una posizione intermedia si colloca la filosofia alla base dei noti TLV (Threshold Limit Values) dell'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), il cui uso è probabilmente il più diffuso nei paesi industrializzati; questi "valori limite di soglia" indicano, per ognuna delle sostanze elencate, le concentrazioni delle sostanze aerodisperse alle quali si ritiene che la maggior parte dei lavoratori possa rimanere esposta per turni lavorativi di otto ore al giorno, quaranta ore a settimana, quarantotto settimane all'anno, quaranta anni di vita lavorativa, senza effetti negativi per la salute.

Tuttavia, a causa della notevole variabilità della sensibilità individuale, una piccola percentuale di lavoratori può accusare disagi in presenza di alcune sostanze le cui concentrazioni siano pari o inferiori ai rispettivi TLV e, in una percentuale ancora minore di esposti, si può osservare un effetto più marcato per l'aggravarsi di condizioni patologiche preesistenti o per l'insorgere di una malattia professionale. Alcuni individui possono inoltre essere ipersuscettibili o sensibili in modo insolito a talune sostanze in conseguenza di fattori genetici, età, abitudini personali (fumo, abuso di alcolici, altre droghe), cure farmacologiche o esposizioni pregresse. Tali lavoratori possono non risultare adeguatamente protetti contro gli effetti avversi per la salute da parte di agenti chimici presenti in concentrazioni pari o inferiori ai TLV e il medico competente deve stimare il grado di protezione addizionale opportuno per tali soggetti.

I TLV sono stati stabiliti (e vengono annualmente aggiornati) in base a dati della letteratura scientifica internazionale relativi a studi epidemiologici in campo industriale, a ricerche sperimentali sull'uomo, su animali e su colture cellulari, possibilmente combinando tutti questi

elementi di giudizio. A seconda del tipo di sostanza presa in considerazione, possono variare sia la tipologia di danno che si vuole prevenire, sia la natura e l'entità delle informazioni tossicologiche e sanitarie disponibili per stabilire ed aggiornare i TLV.

In ogni caso bisogna rimarcare che questi limiti non costituiscono una linea di demarcazione netta fra concentrazione non pericolosa e concentrazione pericolosa, né un indice relativo di tossicità; essi non vanno adottati per scopi diversi o con modalità differenti da quelli per cui sono stati formulati ed, in ogni caso, non debbono essere utilizzati da persone non esperte nella disciplina dell'Igiene del Lavoro.

L'ACGIH prevede tre categorie di TLV:

- *Valore limite di soglia- media ponderata nel tempo (TLV-TWA)*

concentrazione media ponderata nel tempo, su una giornata lavorativa convenzionale di otto ore e su quaranta ore lavorative settimanali, alla quale quasi tutti i lavoratori possono essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi;

- *Valore limite di soglia - limite per breve tempo di esposizione (TLV-STEL)*

concentrazione alla quale i lavoratori possono essere esposti continuativamente per breve periodo di tempo, purché il TLV-TWA giornaliero non venga superato, senza che insorgano irritazione, danno cronico o irreversibile del tessuto, riduzione dello stato di vigilanza di grado sufficiente ad accrescere le probabilità di infortuni od influire sulle capacità di mettersi in salvo o ridurre materialmente l'efficienza lavorativa. Il TLV-STEL non costituisce un limite di esposizione separato indipendente, ma piuttosto integra il TLV-TWA di una sostanza la cui azione tossica sia principalmente di natura cronica, qualora esistano effetti acuti riconosciuti. Gli STEL vengono raccomandati quando l'esposizione umana od animale ad alta concentrazione per breve durata ha messo in evidenza effetti tossici.

Uno STEL viene definito come esposizione media ponderata su un periodo di 15 minuti, che non deve essere mai superata nella giornata lavorativa, anche se la media ponderata su 8 ore è inferiore al TLV. Esposizioni al valore STEL non devono protrarsi oltre i 15 minuti e non devono ripetersi per più di 4 volte al giorno. Fra esposizioni successive al valore STEL debbono intercorrere almeno 60 minuti. Un periodo di mediazione diverso dai 15 minuti può essere consigliabile se ciò è giustificato da effetti biologici osservati.

- *Valore limite di soglia - Ceiling (TLV- C)*

concentrazione che non deve essere superata durante l'attività lavorativa nemmeno per un brevissimo periodo di tempo.

Per alcune sostanze, quali i gas irritanti, riveste importanza la sola categoria del TLV-C; per altre sostanze, in funzione della loro azione fisiologica, possono essere importanti due o tre categorie di TLV.

E' sufficiente che uno qualsiasi dei tre TLV venga superato per presumere che esista un potenziale rischio di esposizione per la sostanza in questione.

4.3 I valori limite nella normativa nazionale

Com'è noto, la base della normativa italiana in materia di igiene del lavoro è stata sino a poco tempo fa costituita dal D.P.R. 303/56, anche se in buona parte modificato ed integrato da norme successive; rimane però valido quanto disposto negli artt. 20 e 21, e cioè “.....nei lavori in cui si sviluppano gas o vapori irrespirabili o tossici od infiammabili.....odori o fumi di qualunque specie.....che danno luogo normalmente alla formazione di polveri di qualunque specie,il datore di lavoro deve adottare provvedimenti atti ad impedirne, per quanto è possibile, lo sviluppo e la diffusione negli ambienti di lavoro”.

Questa formulazione era sicuramente indicativa di una volontà del legislatore di assicurare misure di prevenzione efficaci e migliorabili nel tempo, ma non tiene conto, né poteva farlo, data l'epoca della promulgazione, dei progressi nel campo della rilevazione analitica degli inquinanti; infatti, la dizione “per quanto possibile” potrebbe, se interpretata letteralmente, comportare l'obbligo dell'abbattimento di inquinanti aerodispersi a concentrazioni sempre più basse, senza che queste presentino una significatività tossicologica e quindi si abbia una reale ricaduta in termini di prevenzione. Certo è che l'interpretazione e l'applicazione nella pratica di questi articoli è stata quantomeno difforme a seconda dei diversi periodi di tempo, dei diversi organi di controllo e delle aree di localizzazione delle attività industriali, con conseguenze negative sulla protezione dei lavoratori, sulla trasparenza ed efficacia dei controlli eseguiti e sull'attività produttiva. In realtà, l'esigenza di termini di riferimento si è presto manifestata: negli anni 70 in alcuni contratti collettivi di lavoro (quello dei chimici e dell'industria della gomma) venivano esplicitamente accolti, per concorde volontà delle parti sociali interessate, i TLV dell'ACGIH, con pubblicazione integrale degli stessi in allegato al contratto.

Bisogna attendere il D.Lgs. 277/91, in recepimento di Direttive CEE specifiche in materia di protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici, per trovare sia la definizione di agente (“l'agente chimico, fisico o biologico presente durante il lavoro e potenzialmente dannoso per la salute”) e valore limite (“il limite di esposizione nell'ambiente di lavoro interessato o il limite di un indicatore biologico relativo ai lavoratori esposti”) che la emanazione di valori limite specifici per rumore, piombo ed amianto aerodispersi in ambiente lavorativo.

Sia in base a quanto detto nella breve presentazione dei valori limite e della filosofia che li permea, sia in accordo con i principi della normativa nazionale, più volte ribaditi in diverse sedi e comunque riaffermati dal D.Lgs. 626/94 (dove si parlava di “miglioramento” delle condizioni di lavoro, rovesciando quindi il vecchio concetto di salute come assenza di malattia, bensì consistente in un progressivo e costante avvicinamento allo stato di benessere) va ribadito che i valori limite di esposizione (ed in particolare i TLV) sono un utile strumento nella valutazione del rischio lavorativo, ma il loro rispetto rappresenta non un punto di arrivo quanto piuttosto un doveroso punto di partenza nelle attività di prevenzione e protezione

Le Direttive 97/42/CE e 1999/38/CE (che modificano la direttiva 90/394/CEE, in materia di protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da esposizione ad agenti cancerogeni o mutageni durante il lavoro) recepite dal D.Lgs. 25 febbraio 2000, n.66, e la Direttiva Commissione 8 giugno 2000, n. 2000/39/CE (relativa alla messa a punto di un primo elenco di valori limite indicativi in applicazione della Direttiva 98/24/CE del Consiglio sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti dall'esposizione ad agenti chimici sul luogo di lavoro) introducono delle rilevanti novità in tema di definizione ed applicazione dei valori limite di esposizione.

D.Lgs. 66/2000

Fra le novità suddette, va citato l'articolo 61 del D.Lgs. 626/94 (contenuto nel Titolo VII che disciplina l'esposizione professionale a cancerogeni) che viene completamente riscritto dal D.Lgs. 66/2000 e contiene la seguente definizione di valore limite per agenti cancerogeni o mutageni: "se non altrimenti specificato, il limite della concentrazione media, ponderata in funzione del tempo, di un agente cancerogeno o mutageno nell'aria, rilevabile entro la zona di respirazione di un lavoratore, in relazione ad un periodo di riferimento determinato stabilito nell'allegato VIII-bis".

Il D.Lgs. n. 626/1994 faceva obbligo ai datori di lavoro di ridurre l'utilizzazione degli agenti cancerogeni o mutageni sostituendoli con sostanze o procedimenti meno nocivi; qualora ciò non sia possibile deve provvedersi al loro impiego in sistemi chiusi e, nella ulteriore impossibilità, deve essere garantita la riduzione della esposizione dei lavoratori ai livelli minimi tecnicamente raggiungibili (art. 62). La modifica introdotta dal D.Lgs 66/2000 aggiunge a tale articolo il periodo seguente: "L'esposizione non deve comunque superare il valore limite dell'agente stabilito nell'allegato VIII bis". Tale allegato contiene attualmente valori limite per benzene, polveri di legno duro e cloruro di vinile (a proposito di quest'ultimo agente, giova ricordare che il DPR del 10 settembre 1982 che lo riguardava specificatamente è stato contestualmente abrogato dall'entrata in vigore del D.Lgs. 66/2000) secondo la tabella seguente (confermata nell'Al. XLIII del D.Lgs. 81/08):

AGENTE	VALORE LIMITE		OSSERVAZIONI
	mg/m ³	ppm	
Benzene	3,25 (5)	1 (5)	Pelle (6) EINECS 200-753-7 CAS 71-43-2
Cloruro di vinile monomero	7,77 (5)	3 (5)	EINECS 200-831 CAS 75-01-4
Polveri di legno duro	5,00 (5,7)	--	

(1) EINECS: *Inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti (European Inventory of Existing Chemical Substances).*

(2) CAS: *Numero Chemical Abstract Service.*

(3) mg/m³ = *milligrammi per metro cubo d'aria a 20° e 101,3 Kpa (corrispondenti a 760 mm di mercurio).*

(4) ppm = *parti per milione nell'aria (in volume: mL/m³)*

(5) *Valori misurati o calcolati in relazione ad un periodo di riferimento di otto ore.*

(6) *Sostanziale contributo al carico corporeo totale attraverso la possibile esposizione cutanea.*

(7) *Frazione inalabile; se le polveri di legno duro sono mescolate con altre polveri di legno, il valore limite si applica a tutte le polveri di legno presenti nella miscela in questione.*

L'introduzione del valore limite per gli agenti cancerogeni apre due fronti di discussione, dei quali il primo è più immediato ma, probabilmente, comporta una risposta più soddisfacente.

E' stato subito consolidato il concetto che la valutazione del rischio, prevista dall'art. 63 del D.Lgs. 626/1994, connessa a qualsiasi attività che possa comportare la presenza di agenti cancerogeni o mutageni nell'ambiente di lavoro, va intesa, come meglio specificato nel testo degli articoli e come esplicitato dalla circolare del Ministero del Lavoro 7 agosto 1995, n. 102, nel senso di valutazione diretta dell'esposizione, cioè determinazione quantitativa analitica della concentrazione nell'arco del turno lavorativo della sostanza cancerogena o mutagena presente in prossimità delle vie aeree degli operatori e/o della esposizione realizzatasi per via cutanea. Nella interpretazione igienistica più corretta e corrente tale accertamento dovrebbe servire a confermare l'assenza della esposizione a cancerogeni (o mutageni), intendendo per assenza un risultato inferiore al limite analitico della metodica utilizzata per la misurazione della concentrazione.

Questo per dimostrare l'efficacia delle misure adottate, quali in primis la sostituzione dell'agente cancerogeno utilizzato o prodotto con altro non cancerogeno o che lo contiene in tracce minime. Ovviamente, se non è possibile sostituire l'agente cancerogeno o mutageno, si deve provvedere affinché l'utilizzazione dell'agente stesso avvenga in un sistema chiuso, sempre che ciò sia tecnicamente possibile. In tal caso la sola causa possibile di esposizione dei lavoratori è costituita dalla fuoriuscita accidentale o dalle operazioni di manutenzione ordinaria o straordinaria che comportino la temporanea sospensione delle segregazioni del circuito. Per sistema chiuso si intende una lavorazione che si svolga interamente in apparecchiature (reattori, serbatoi, tubazioni, ecc.) atte ad impedire, nelle normali condizioni di servizio e stato d'uso, qualsiasi diffusione all'esterno di un agente a rischio.

Se il sistema chiuso non è tecnicamente possibile, si deve provvedere alla riduzione dell'esposizione al più basso livello ottenibile, adottando una tecnologia collaudata che consenta di eliminare/minimizzare il rilascio dell'agente nell'ambiente di lavoro. In questo caso, così come nel caso delle esposizioni non prevedibili suddette, il confronto dei risultati ottenuti con un valore limite di esposizione può fornire un elemento ulteriore di stima del rischio di esposizione, ma appare evidente che l'esposizione è avvenuta.

A tale proposito occorre ricordare che non c'è un accordo fra i ricercatori sulla esistenza di una dose soglia per gli agenti cancerogeni ed ancor più sulla possibilità della sua univoca determinazione; di conseguenza, per molti non è ammissibile stabilire un valore limite di esposizione, cioè definire un livello di rischio "accettabile", in quanto la patologia eventualmente insorta, pur se improbabile, è sempre della stessa gravità, non dipendente dall'intensità e durata dell'esposizione.

Comunque, il concetto di valore limite era già presente ed utilizzato, attraverso i TLV dell'ACGIH, perlomeno per una parte delle sostanze note come cancerogene, per cui il corretto

utilizzo dello stesso attraverso un processo di prevenzione che risponda ai criteri prima descritti potrebbe anche essere considerato utile.

La seconda considerazione coinvolge invece il merito dei valori limite proposti: in particolare, per il benzene il valore indicato, ponderato su 8 ore lavorative, appare francamente troppo elevato (9,75 mg/m³ sino al 31.12.2001, poi di 3,25 mg/m³) non soltanto perché molto superiore al corrispondente TLV dell'ACGIH (1,6 mg/m³), ma soprattutto in quanto non giustificabile in base a considerazioni tecniche. Nell'industria chimica infatti esso è generalmente sostituibile senza particolari problemi, ed in ogni caso le misure di contenimento disponibili possono agevolmente ridurre l'esposizione a livelli molto inferiori (sino ai livelli dell'ambiente esterno) e per tempi limitati.

Un discorso analogo può esser fatto riguardo all'esposizione a polveri di legno duro: i datori di lavoro che già svolgono attività comportanti esposizione dei lavoratori a polveri di legno duro si adeguano alle disposizioni di cui agli articoli 62 e 70 del D.Lgs. n. 626/1994 (come modificati dal D.Lgs. n. 66/2000) entro il 31 dicembre 2002; i corrispondenti TLV ACGIH, in attuale fase di revisione, appaiono comunque già più cautelativi.

Le misure suddette sono state sostanzialmente confermate nel Capo II, Titolo IX del D.Lgs 81/08.

CE Direttiva Commissione 8 giugno 2000, n. 2000/39/CE

La Direttiva suddetta è relativa alla messa a punto di un primo elenco di valori-limite indicativi in applicazione della direttiva 98/24/CE del Consiglio sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti dall'esposizione ad agenti chimici sul luogo di lavoro.

Quali punti salienti di tale Direttiva, va segnalato:

- ai sensi della direttiva 98/24/CE del Consiglio, la Commissione propone obiettivi europei sotto forma di valori-limite indicativi in materia di protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti dall'esposizione ad agenti chimici, da fissare a livello comunitario;
- nello svolgimento del suo compito, la Commissione è assistita dal Comitato scientifico in materia di valori-limite dell'esposizione professionale agli agenti chimici (SCOEL), istituito in virtù della decisione 95/320/CE della Commissione;
- per ogni agente chimico per il quale è fissato un valore-limite indicativo di esposizione, a livello comunitario, gli Stati membri devono stabilire un valore-limite nazionale di esposizione, tenendo conto del valore-limite comunitario, e determinandone la natura in conformità con la prassi e la legislazione nazionali;
- i valori limite indicativi di esposizione professionale devono essere considerati una parte importante della strategia globale volta a garantire la protezione della salute dei lavoratori sul luogo di lavoro contro i rischi derivanti dall'esposizione ad agenti chimici pericolosi.

Un primo e un secondo elenco di valori-limite indicativi di esposizione professionale erano stati stabiliti dalle direttive della Commissione 91/322/CEE e 96/94/CE sulla base delle disposizioni della direttiva 80/1107/CEE del Consiglio, del 27 novembre 1980, sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici durante il lavoro.

La direttiva 80/1107/CEE è stata abrogata con effetto dal 5 maggio 2001 dalla direttiva 98/24/CE. Pertanto sono stati aggiornati, sulla base della direttiva 98/24/CE, i valori-limite indicativi di esposizione precedentemente fissati dalle direttive 91/322/CEE e 96/94/CE sulla base direttiva 80/1107/CEE.

L'elenco di cui all'allegato della presente direttiva contiene le sostanze di cui all'allegato della direttiva 96/94/CE e include una serie di sostanze, per le quali valori-limite indicativi di esposizione sono stati raccomandati dal Comitato SCOEL, dopo valutazione dei dati scientifici più recenti di cui si dispone quanto agli effetti per la salute dell'esposizione professionale a tali sostanze. In sintesi, la direttiva afferma:

- è necessario stabilire valori-limite di esposizione a breve termine per talune sostanze, onde tener conto degli effetti derivanti dall'esposizione a breve termine;
- per taluni agenti è necessario anche tener conto della possibilità di penetrazione attraverso la pelle, per garantire il migliore livello possibile di protezione;
- la direttiva costituisce un'iniziativa pratica verso il raggiungimento della dimensione sociale del mercato interno;
- le misure di cui alla presente direttiva sono conformi al parere del Comitato istituito dall'articolo 17 della direttiva 89/391/CEE del Consiglio, del 12 giugno 1989, concernente l'attuazione di misure volte a promuovere il miglioramento della sicurezza e della salute dei lavoratori.
- di conseguenza, gli Stati membri fisseranno valori-limite nazionali di esposizione per gli agenti chimici di cui all'allegato, tenendo conto dei valori comunitari entro il 31 dicembre 2001 (data non rispettata a livello nazionale) mettendo in vigore le disposizioni di legge, regolamentari e amministrative necessarie per conformarsi alla presente direttiva.

L'elenco dei valori limite di esposizione professionale contenuto nell'allegato XXXVIII del D.Lgs. 81/08 è riportato nella tabella seguente.

EINECS ⁽¹⁾	CAS ⁽²⁾	NOME DELL'AGENTE CHIMICO	VALORE LIMITE				NOTAZIONE ⁽³⁾
			8 ore ⁽⁴⁾		Breve Termine ⁽⁵⁾		
			mg/m ³ ₍₆₎	ppm ₍₇₎	mg/m ³ ₍₆₎	ppm ₍₇₎	
200-467-2	60-29	Dietilere	308	100	616	200	
200-662-2	67-64-1	Acetone	1210	500	-	-	-
200-663-8	67-66-3	Cloroformio	10	2	-	-	Pelle
200-756-3	71-55-6	Tricloroetano, 1,1,1-	555	100	1110	200	-
200-834-7	75-04-7	Etilammina	9,4	5	-	-	-
200-863-5	75-34-3	Dicloroetano, 1,1-	412	100	-	-	Pelle
200-870-3	75-44-5	Fosgene	0,08	0,02	0,4	0,1	-
200-871-9	75-45-6	Clorodifluorometano	3600	1000	-	-	-
201-159-0	78-93-3	Butanone	600	200	900	300	-
201-176-3	79-09-4	Acido propionico	31	10	62	20	-
202-422-2	95-47-6	o-Xilene	221	50	442	100	Pelle

202-425-9	95-50-1	Diclorobenzene, 1, 2-	122	20	306	50	Pelle
202-436-9	95-63-6 1,2,4-	Trimetilbenzene	100	20	-	-	-
202-704-5	98-82-8	Cumene	100	20	250	50	Pelle
202-705-0	98-83-9	Fenilpropene, 2-	246	50	492	100	-
202-849-4	100-41-4	Etilbenzene	442	100	884	200	Pelle
203-313-2	105-60-2	e-Caprolattame (polveri e vapori) ⁸⁾	10	-	40	-	-
203-388-1	106-35-4	Eptan-3-one	95	20	-	-	-
203-396-5	106-42-3	p-Xilene	221	50	442	100	Pelle
203-400-5	106-46-7	Diclorobenzene, 1,4-	122	20	306	50	-
203-470-7	107-18-6	Alcole allilico	4,8	2	12,1	5	Pelle
203-473-3	107-21-1	Etilen glicol	52	20	104	40	Pelle
203-539-1	107-98-2	Metossipropanolo-2,1-	375	100	568	150	Pelle
203-550-1	108-10-1	Metilpentan-2-one,4-	83	20	208	50	-
203-576-3	108-38-3	m-Xilene	221	50	442	100	Pelle
203-603-9	108-65-6	2-Metossi-1-metiletilacetato	275	50	550	100	Pelle
203-604-4	108-67-8	Mesitilene (1,3,5-trimetilbenzene)	100	20	-	-	-
203-628-5	108-90-7	Clorobenzene	47	10	94	20	-
203-631-1	108-94-1	Cicloesanone	40,8	10	81,6	20	Pelle
203-632-7	108-95-2	Fenolo	7,8	2	-	-	Pelle
203-726-8	109-99-9	Tetraidrofurano	150	50	300	100	Pelle
203-737-8	110-12-3	5-metilesan-2-one	95	20	-	-	-
203-767-1	110-43-0	eptano-2-one	238	50	475	100	Pelle
203-808-3	110-85-0	Piperazina (polvere e vapore) ⁸⁾	0,1	-	0,3	-	-
203-905-0	111-76-2	Butossietanolo-2	98	20	246	50	Pelle
203-933-3	112-07-2	2-Butossietilacetato	133	20	333	50	Pelle
204-065-8	115-10-6	Etile dimetilico	1920	1000	-	-	-
204-428-0	120-82-1	1,2,4-Triclorobenzene	15,1	2	37,8	5	Pelle
204-469-4	121-44-8	Trietilammina	8,4	2	12,6	3	Pelle
204-662-3	123-92-2	Acetato di isoamile	270	50	540	100	-
204-697-4	124-40-3	Dimetilammina	3,8	2	9,4	5	-
204-826-4	127-19-5	N,N-Dimetilacetammide	36	10	72	20	Pelle
205-480-7	141-32-2	Acrilato di n-butile	11	2	53	10	-
205-563-8	142-82-5	Eptano, n-	2085	500	-	-	-
208-394-8	526-73-8	1,2,3-Trimetilbenzene	100	20	-	-	-
208-793-7	541-85-5	5-Metileptano-3-one	53	10	107	20	-
210-946-8	626-38-0	Acetato di 1-metilbutile	270	50	540	100	-
211-047-3	628-63-7	Acetato di pentile	270	50	540	100	-
	620-11-1	Acetato di 3-amile	270	50	540	100	-
	625-16-1	Acetato di terz-amile	270	50	540	100	-
215-535-7	1330-20-7	Xilene, isomeri misti, puro	221	50	442	100	Pelle
222-995-2	3689-24-5	Sulfotep	0,1	-	-	-	Pelle
231-634-8	7664-39-3	Acido fluoridrico	1,5	1,8	2,5	3	-
231-131-3	7440-22-4	Argento, metallico	0,1	-	-	-	-
231-595-7	7647-01-0	Acido cloridrico	8	5	15	10	-
231-633-2	7664-38-2	Acido ortofosforico	1	-	2	-	-
231-635-3	7664-41-7	Ammoniaca anidra	14	20	36	50	-
231-945-8	7782-41-4	Fluoro	1,58	1	3,16	2	-
231-978-9	7782-41-4	Seleniuro di idrogeno	0,07	0,02	0,17	0,05	-
233-113-0	10035-10-6	Acido bromidrico	-	-	6,7	2	-
247-852-1	26628-22-8	Azoturo di sodio	0,1	-	0,3	-	Pelle
		Fluoruri inorganici (espressi come F)	2,5	-	-	-	-
		Piombo inorganico e suoi composti	0,15	-	-	-	-
200-193-3	54-11-5	Nicotina	0,5	—	—	—	Pelle
200-579-1	64-18-6	Acido formico	9	5	—	—	—
200-659-6	67-56-1	Metanolo	260	200	—	—	Pelle
200-830-5	75-00-3	Cloroetano	268	100	—	—	Pelle
200-835-2	75-05-8	Acetonitrile	35	20	—	—	Pelle
201-142-8	78-78-4	Isopentano	2 000	667	—	—	—
202-716-0	98-95-3	Nitrobenzene	1	0,2	—	—	Pelle
203-585-2	108-46-3	Resorcinolo	45	10	—	—	Pelle
203-625-9	108-88-3	Toluene	192	50	—	—	Pelle
203-628-5	108-90-7	Monoclorobenzene	23	5	70	15	—
203-692-4	109-66-0	Pentano	2 000	667	—	—	—
203-716-3	109-89-7	Dietilammina	15	5	30	10	—
203-777-6	110-54-3	n-Esano	72	20	—	—	—
203-806-2	110-82-7	Cicloesano	350	100	—	—	—
203-815-1	110-91-8	Morfolina	36	10	72	20	Pelle
203-906-6	111-77-3	2-(2-Metossietossi)etanolo	50,1	10	—	—	Pelle
203-961-6	112-34-5	2-(2-Butossietossi)etanolo	67,5	10	101,2	15	—
204-696-9	124-38-9	Anidride carbonica	9 000	5 000	—	—	—
205-483-3	141-43-5	2-Amminoetanolo	2,5	1	7,6	3	Pelle

205-634-3	144-62-7	Acido ossalico	1	—	—	—	—
206-992-3	420-04-2	Cianammide	1	—	—	—	Pelle
207-343-7	463-82-1	Neopentano	3000	1000	—	—	—
215-236-1	1314-56-3	Pentaossido di fosforo	1	—	—	—	—
215-242-4	1314-80-3	Pentasolfuro di difosforo	1	—	—	—	—
231-131-3		Argento (composti solubili come Ag)	0,01	—	—	—	—
		Bario (composti solubili come Ba)	0,5	—	—	—	—
		Cromo metallico, composti di cromo inorganico (II) e composti di cromo inorganico (III) (non solubili)	0,5	—	—	—	—
231-714-2	7697-37-2	Acido nitrico	—	—	2,6	1	—
231-778-1	7726-95-6	Bromo	0,7	0,1	—	—	—
231-959-5	7782-50-5	Cloro	—	—	1,5	0,5	—
232-260-8	7803-51-2	Fosfina	0,14	0,1	0,28	0,2	—
	8003-34-7	Piretro (depurato dai lattoni sensibilizzanti)	1	—	—	—	—
233-060-3	10026-13-8	Pentacloruro di fosforo	1	—	—	—	—

(1) EINECS: Inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti a carattere commerciale.

(2) CAS: Chemical Abstract Service Registry Number (Numero del registro del Chemical Abstract Service).

(3) Notazione cutanea attribuita ai LEP che identifica la possibilità di un assorbimento significativo attraverso la Pelle.

(4) Misurato o calcolato in relazione ad un periodo di riferimento di otto ore, come media ponderata.

(5) Un valore limite al di sopra del quale l'esposizione non deve avvenire e si riferisce ad un periodo di 15 minuti, salvo indicazione contraria.

(6) mg/m³: milligrammi per metro cubo di aria a 20 °C e 101,3 kPa.

(7) ppm: parti per milione nell'aria (ml/m³).

5 L'accertamento strumentale del rischio di esposizione

5.1 Principi

Per poter procedere alla messa in opera di piani di prevenzione e bonifica, che siano in accordo con una scala di priorità legata ai rischi effettivi e che presentino un rapporto costi-benefici tale da assicurare rapidi ed efficaci risultati, è quindi necessario caratterizzare l'esposizione dei lavoratori agli agenti chimici, fisici e biologici presenti nell'ambiente. Questa operazione necessita perciò di una fase in cui un opportuno sistema simula l'esposizione del lavoratore (in altri termini, subisce e raccoglie l'effetto dell'agente) ed una fase successiva nella quale si procede alla misurazione dell'agente, direttamente o mediante la determinazione di una grandezza tipica dello stesso (cioè, si misura in qualche modo "l'intensità" dell'effetto causato dall'agente).

Le fasi suddette sono due momenti dello stesso procedimento (di determinazione dell'esposizione) e risultano quindi interdipendenti; in igiene del lavoro (ed, in generale, nelle determinazioni analitiche chimico-fisiche) vengono rispettivamente chiamate campionamento ed analisi.

Poiché la fase di campionamento è necessariamente propedeutica a quella di analisi, ne consegue che gli eventuali errori commessi in questa fase si ripercuoteranno necessariamente (e negativamente) sull'intero processo di caratterizzazione dell'esposizione dei lavoratori; inoltre, il campionamento è affetto solitamente, come si vedrà in seguito, da fonti di errore più importanti ed insidiose rispetto a quelle che possono occorrere durante l'analisi, e, di conseguenza, esso rappresenta il passaggio più critico e delicato nell'accertamento tecnico dell'esposizione.

Non vi è accuratezza e precisione di analisi che possano ovviare ad un campionamento non corretto.

Da un punto di vista tecnico, qualsiasi procedura di campionamento ed analisi comporta inevitabilmente l'incorrere in varie inesattezze, per cui i valori risultanti saranno in qualche maniera "distribuiti" intorno al valore "teoricamente" vero. Le differenze tra i risultati ottenuti ed il valore vero costituiscono gli "errori": essi possono essere commessi in qualsivoglia momento del procedimento e la loro somma algebrica determinerà l'errore finale complessivo della determinazione.

Gli errori possono essere "sistematici" o "casuali".

L'errore sistematico è quello che provoca costantemente una variazione dello stesso segno (positiva o negativa) dei risultati rispetto al valore vero.

L'errore casuale è invece quello che comporta differenze variabili fra più misure effettuate della stessa grandezza; la somma algebrica degli errori casuali, nel caso di misure ripetute, tende a zero, al contrario della somma degli errori sistematici.

Il valore medio della differenza fra la media dei risultati di più misure ed i singoli risultati stessi è un indice del peso degli errori casuali e viene chiamato "precisione" della misura; più tale valore è piccolo (tendente a zero) e più la misura è precisa (e, di conseguenza, riproducibile).

La differenza, invece, fra il risultato ottenuto ed il valore vero costituisce la "accuratezza" della misurazione; tale differenza è influenzata dagli errori sistematici ed è un indice della attendibilità di un metodo, che sarà tanto più accurato quanto più essa tenderà allo zero.

Come è deducibile da quanto esposto, la precisione e l'accuratezza di una misura sono due concetti diversi, e non necessariamente coesistono nella stessa maniera in un qualsivoglia procedimento di misurazione.

E' opportuno in questo contesto definire anche i concetti di "sensibilità" e "limite di rilevabilità" di un metodo di misura, rimandando per il relativo approfondimento alla consultazione di testi specifici.

La sensibilità è la quantità o concentrazione minima di un agente che determina una variazione del parametro di misura tale da poter essere apprezzata con sufficiente accuratezza e riproducibilità (o precisione).

Il limite di rilevabilità è la quantità o concentrazione minima di un agente in grado di provocare una variazione del parametro di misura pari almeno a due volte il rumore di fondo dello stesso; tale limite è ovviamente inferiore a quello di sensibilità, non rispondendo per definizione a requisiti di accuratezza e precisione.

5.2 Il campionamento

Come già detto, il campionamento rappresenta il passaggio cruciale nella determinazione dell'esposizione ad agenti nocivi in ambito lavorativo, non soltanto per le tipologie di errore già descritte e comunque rilevanti, visto, ad esempio, l'utilizzo sul campo di strumentazione in condizioni spesso non ideali e diverse da un ambiente di laboratorio dove i controlli e le tarature

sono più agevoli. In realtà, una ulteriore fonte di errore si aggiunge per la fase del campionamento, e cioè la variabilità ambientale, ovvero la effettiva fluttuazione dei valori di esposizione nel tempo e nello spazio dovuta alla variazione di condizioni in un reparto, posto di lavoro fisso o postazione temporanea. Questa variabilità è inevitabile, pur in presenza di mansioni uguali, di macchinari e prodotti dello stesso tipo e quantità, di ritmi lavorativi cadenzati, di personale di livello uniforme per quel che riguarda addestramento, efficienza produttiva, ecc.; per queste ragioni molto spesso non è sufficiente uno studio preliminare dei cicli lavorativi per poter pianificare una strategia di campionamento efficace, ma il controllo di risultati preliminari, la collaborazione degli addetti - sovente fonti di informazioni preziose al proposito - ed una stretta osservazione delle attività lavorative da parte di tecnici esperti di igiene del lavoro possono in parte ovviare a questa causa di errore.

In questo modo il campionamento può rispondere a requisiti di “rappresentatività”, cioè si riproduce con sufficiente fedeltà la reale esposizione del lavoratore, o quantomeno quella più frequente e continua nell’arco della sua attività lavorativa (quindi, anche oltre, se necessario, il singolo turno di lavoro), fatta salva la necessità, nei casi riconosciuti, di determinare situazioni di picco nell’esposizione stessa. Quindi le modalità e la durata del campionamento non possono essere sistematicamente prefissate, ma andranno adattate alla specifica attività lavorativa studiata; questo potrà avere riflessi sulla scelta della strumentazione da utilizzare, nel caso di più opzioni possibili, ed anche sulle successive procedure analitiche. Sono stati proposti dei modelli statistici per pianificare il campionamento nel caso di popolazioni bersaglio di numero elevato (campionamento “casuale” o “statistico”); molto frequente nella pratica, data la singolarità di molte mansioni e la diffusione sul territorio nazionale di imprese medio-piccole e artigianali, è il campionamento “mirato” o “selettivo”.

Nelle parti dedicate alle singole tipologie di rischio verranno richiamati i principi delle metodologie di campionamento ed analisi specifiche, con alcune esemplificazioni; per un interesse specialistico si rimanda alla letteratura tecnica in materia, anche citata nella bibliografia.

5.3 L’analisi

L’analisi dei campioni raccolti nell’ambiente di lavoro è un argomento estremamente specialistico, legato com’è alla natura dell’agente, la esposizione al quale si vuole determinare. In questa sede è opportuno ricordare che alle tecniche analitiche viene richiesta una sensibilità ed una specificità sempre più spinta, poiché se è vero che il campionamento rimane la fase critica del processo di determinazione dell’esposizione, le nuove conoscenze in campo medico e tossicologico spingono verso valori limite sempre più contenuti; inoltre, si sta affermando la legittima tendenza a fissare dei valori di riferimento per tutti gli agenti anche negli ambienti extralavorativi o di vita (standard di qualità), che per la loro formulazione (esposizione teorica di 24

ore su 24, esposizione di soggetti non selezionati o controllati, garanzia di assenza di effetti tossici, ecc.) presentano la necessità di misurare valori estremamente piccoli.

In generale, le tecniche analitiche disponibili oggidì permettono agevolmente il raggiungimento di limiti di sensibilità estremamente bassi; parziali eccezioni a quanto detto possono presentarsi, ad esempio, nel caso di determinazioni di breve o brevissima durata (semiistantanee), richieste per la verifica di picchi di esposizione che possono rivelarsi particolarmente rischiosi. In tali casi, la ridotta dimensione del campione raccolto può comportare difficoltà nella gestione dell'analisi.

Un caso particolare è rappresentato dalla strumentazione da campo a lettura diretta, parzialmente o totalmente automatizzata; si deve precisare che anche in questo caso sono presenti e distinte le fasi di campionamento ed analisi, anche se non si apprezza una soluzione di continuità temporale fra esse. Basti considerare che il problema della rappresentatività del campione, come in precedenza definito, è sempre presente, probabilmente addirittura complicato dal fatto che tali apparecchiature talvolta impongono tempi di misurazione non completamente gestibili dall'operatore e spesso troppo brevi. In questi casi si dovrà suddividere l'esposizione (e, in conseguenza, la sua determinazione) in diverse fasi, con l'introduzione di una nuova fonte d'errore. Negli ultimi tempi si è notevolmente affermata la tendenza ad effettuare una serie di trattamenti statistici sui dati risultanti da questo tipo di determinazioni; queste elaborazioni sono di indubbia utilità, con risultati gratificanti dal punto di vista grafico e numerico, se le condizioni di partenza (numero di campioni, omogeneità degli stessi, assenza o perlomeno ponderazione dei fattori di confondimento, ecc.) sono corrette e coerenti con gli assunti della statistica.

Per quel che riguarda gli aspetti analitici, le particolarità connesse ai vari agenti sono trattate nelle parti specifiche; per eventuali necessità di approfondimento si può far ricorso alla vasta letteratura tecnica specializzata.

6 Classificazione dei tossici aerodispersi

E' importante, a questo punto e per potere utilmente seguire lo svolgimento del tema in oggetto, definire schematicamente gli inquinanti chimici aerodispersi in base allo stato fisico, che è quello che influenza l'assorbimento per via inalatoria:

		gas
	aeriformi	
inquinanti chimici		vapori
		polveri
	aerosol	
	o particellari	fumi
		nebbie

Nel caso degli *aeriformi* siamo in presenza di un solo stato della materia (gassoso): abbiamo quindi una miscibilità completa fra l'inquinante e l'atmosfera, in obbedienza alle leggi della diffusione dei gas, e un'unica fase.

La differenza fra gas e vapori può essere, in prima approssimazione, enunciata come segue: i gas non possono essere liquefatti per sola compressione a temperatura ambiente, mentre ciò è possibile per i vapori. Comunemente ai gas non viene quindi associata la fase liquida (ad esempio, azoto, ossigeno, ossido di carbonio, metano, ecc.), mentre per i vapori si fa riferimento alla fase liquida dalla quale sono generati (quindi si parlerà di vapore d'acqua, di toluene, di acetone, ecc.).

Quando si è in presenza di aerosol osserviamo la coesistenza di due (o più) stati della materia: in particolare, si realizza una dispersione di almeno una fase liquida o solida nella fase gassosa costituita dall'atmosfera.

Nel caso di una aerodispersione stabile di particelle solide parleremo di polveri o fumi; se si tratta di particelle liquide, avremo delle nebbie.

La differenza tra le polveri e fumi consiste nella loro origine: le polveri sono generate da una azione meccanica su un corpo solido (di origine naturale o, in ambito lavorativo, artificiale, quali, ad esempio, operazioni di taglio, macinazione, levigatura, trattamenti superficiali, ecc.); i fumi provengono invece da reazioni chimiche o passaggi di stato, quali combustioni più o meno complete, condensazioni successive a vaporizzazione, ecc..

La conseguenza evidente di tale differenza di origine è che le polveri avranno la stessa composizione chimica del materiale di origine, mentre per i fumi ovviamente ciò non accadrà. La differenza è estremamente importante dal punto di vista tossicologico: le polveri avranno infatti le stesse proprietà tossicologiche del materiale di origine, mentre i fumi avranno proprietà tossicologiche differenti da quelle dei componenti coinvolti nelle reazioni dalle quali si sviluppano e, pertanto, queste proprietà potrebbero non essere note facilmente, in tutto o in parte.

Generalmente le concentrazioni dei tossici nell'aria vengono espresse in peso della sostanza per unità di volume d'aria ambiente (mg/m^3) o in volume per volume (ppm = parti per milione).

Per trasformare i valori nei due sensi basta riferirsi al volume di una grammomole di gas perfetto equivalente a 24,45 litri ad una temperatura di 25°C ed alla pressione di 760 mmHg, secondo le seguenti espressioni di conversione:

$$1 \text{ ppm} = \frac{\text{peso molecolare della sostanza}}{24,45} \text{ mg}/\text{m}^3$$

Ovvero:

$$1 \text{ mg}/\text{m}^3 = \frac{24,45}{\text{peso molecolare}} \text{ ppm}$$

7 Metodi di rilevazione degli inquinanti aeriformi

Dal punto di vista dell'igiene del lavoro, la differenza fra gas e vapori non è di fondamentale importanza, in quanto il meccanismo di assorbimento per via inalatoria è il medesimo nei due casi. Alla base della valutazione del rischio nel caso di esposizione agli aeriformi, anche per quanto in precedenza esposto, si pone l'accertamento strumentale delle concentrazioni di esposizione. In questo capitolo accenneremo le problematiche connesse ai metodi di rilevazione degli aeriformi, ricordando che gli aerosol (polveri, fumi e nebbie) sono trattati in modo dettagliato in un altro capitolo.

Il campionamento di gas e vapori può essere realizzato mediante sistemi diretti o indiretti. Il campionamento diretto comporta il prelievo di un certo volume di aria ambiente, che viene introdotta come tale (cioè senza alcun trattamento) in un adatto contenitore che può essere in vetro, in metallo, in plastica. Il recipiente viene quindi portato in laboratorio dove l'aria viene estratta tutta o in parte per essere analizzata. In genere il prelievo viene eseguito in tempi brevi per cui il metodo consente di rilevare la concentrazione degli inquinanti in un dato istante. Viene anche definito prelievo istantaneo, dato utile nel caso di valutazione di esposizioni di picco o di breve durata.

Nel campionamento indiretto un volume misurato d'aria viene fatto fluire attraverso un adatto sistema di captazione (substrato di raccolta) che scelto in relazione alle caratteristiche degli aeriformi, è in genere costituito da una soluzione o un liquido assorbente o da un solido adsorbente. Il substrato, a fine campionamento viene portato in laboratorio per l'analisi; in questa maniera si realizza una concentrazione dell'inquinante sul substrato e, poiché la durata del prelievo può essere notevolmente prolungata (in funzione delle caratteristiche di collezione del substrato), i metodi indiretti permettono l'ottenimento di valori medi di concentrazione nel tempo, anche a livelli di concentrazione molto bassi.

Infine esistono gli analizzatori automatici in continuo, nei quali le fasi di prelievo e di analisi sono pressochè contemporanee, pur se concettualmente separate. Tali apparecchiature vengono prevalentemente impiegate per il controllo dell'inquinamento atmosferico e trovano in genere impiego nelle indagini di igiene ambientale solo per esigenze specifiche.

Il prelievo deve essere in grado di raccogliere un campione d'aria rappresentativo della situazione che si vuole indagare e pertanto, oltre alle condizioni generali in precedenza descritte, devono essere definiti e misurabili i suoi parametri che sono: il flusso volumetrico (o portata), la durata, il volume d'aria campionato.

Flusso

Per eseguire un prelievo occorre fare in modo che un campione d'aria entri in un adatto contenitore (metodi diretti) o attraverso un substrato in cui gli inquinanti vengono trattenuti (metodi indiretti). In ambedue i casi è necessario realizzare un flusso di aria, le cui dimensioni sono rappresentate dal rapporto tra il volume ed il tempo. In pratica si realizzano flussi che vanno da

qualche decina di mL/min a qualche decina di L/min. Mentre nel campionamento diretto la portata ha un'importanza relativa, nei campionamenti indiretti il tipo di substrato adottato condiziona, a volte in modo stringente, il flusso da impiegare durante il prelievo.

La concentrazione delle sostanze inquinanti in genere, e dei gas e vapori in particolare, presenti nell'aria ambiente subisce in genere delle variazioni nel tempo per ragioni connesse sia alle caratteristiche ambientali (volume, ventilazione, temperatura), sia alle attività che nell'ambiente si svolgono (emissioni discontinue di sostanze inquinanti, diversificazioni nel ritmo di lavoro, ecc.). per questo motivo è necessario che il flusso di campionamento rimanga costante per tutta la durata del prelievo. Infatti, se in corrispondenza di un certo periodo della lavorazione si realizzasse un flusso di campionamento diverso (ad esempio, maggiore) di quello adottato nel rimanente periodo di campionamento, il campione d'aria complessivo prelevato non sarebbe rappresentativo della situazione esaminata: si avrebbe in realtà sul totale dell'inquinante raccolto un peso maggiore della situazione ambientale relativa a quel determinato periodo in cui il flusso era più elevato.

Si dovrà quindi verificare in qualsiasi momento la relazione :

$$Q = C \times F$$

in cui:

- Q quantità di sostanza prelevata nell'unità di tempo,
- C concentrazione della sostanza nell'aria ambientale,
- F flusso di campionamento.

Se la concentrazione della sostanza nell'aria ambiente (C) varia, varia anche la quantità di sostanze prelevata nell'unità di tempo (Q); ma se il flusso di campionamento (F) rimane costante, Q risulterà sempre proporzionale a C.

Quindi , per ottenere un campione d'aria rappresentativo, il flusso di prelievo deve rimanere costante dall'inizio alla fine del campionamento.

Durata

La durata del campionamento può variare da poche decine di secondi ad alcune ore o all'intero turno lavorativo, anche in funzione della tipologia di campionamento scelto (diretto o indiretto); è comunque necessario che si rispetti il criterio della rappresentatività. In ogni caso, l'analisi del campione d'aria prelevato consente di determinare la concentrazione media delle sostanze presenti nell'aria ambiente durante il periodo in cui si è effettuato il prelievo.

In pratica, dato che le variazioni della concentrazione degli inquinanti gassosi sono abbastanza lente, la concentrazione rilevata mediante prelievi di breve durata può essere considerata, pur essendo a rigore un valore medio, una concentrazione istantanea.

Volume

Nel caso dei metodi diretti, i volumi d'aria che possono essere campionabili dipendono dalle dimensioni dei contenitori. Questi possono essere rigidi (campionatori a volume fisso) e quindi consentire il prelievo di un volume d'aria prefissato (in genere da frazioni di litro a pochi litri); oppure flessibili (campionatori a volume variabile, come per esempio sacchi di plastica e siringhe da gas) e permettere il campionamento di un volume d'aria variabile (da qualche centimetro cubo a diversi litri).

Nel caso dei metodi indiretti, il volume d'aria che viene fatto passare attraverso il substrato di raccolta è in genere elevato, fino a centinaia di litri; il volume campionabile dipende dalla concentrazione dell'inquinante nell'aria ambiente e dalle capacità di captazione e di arricchimento del substrato. C'è anche da tener conto della sensibilità del metodo analitico successivamente impiegato, tranne casi particolarissimi, di norma questa non comporta problemi anche per concentrazioni molto basse e/o volumi di aria collezionata molto contenuti.

Attrezzatura per il prelievo

Le attrezzature necessarie per effettuare un prelievo di campione d'aria sono diverse a seconda che il campionamento sia di tipo diretto o indiretto. Si possono distinguere in:

- contenitori per campionamenti diretti,
- linee di prelievo per campionamenti indiretti

Queste ultime presentano maggiore complessità, essendo costituite, come schema base, da una sequenza substrato campionante/contatore volumetrico di gas o flussimetro/pompa aspirante. Attualmente esistono in commercio sistemi completi, sui quali montare soltanto l'adatto substrato, adattabili ad un ampio range di condizioni operative (flusso, tempo programmabile di campionamento, ecc.) e dotati di sistemi di controllo per l'eliminazione perlomeno parziale di fonti di errore (indicazione di variazioni di flusso, interruzioni precoci, ecc.). Ma il progresso fondamentale in questo campo è stato quello della miniaturizzazione della componentistica che ha permesso lo sviluppo dei campionatori personali appresso descritti.

Campionatori personali.

I campionatori personali sono apparecchiature di dimensioni ridotte indossabili dai vari operatori e che seguono quindi questi nei loro spostamenti. In altri termini rappresentano una linea base di campionamento diretto con il vantaggio di poter essere meglio sfruttati per la caratterizzazione dell'esposizione personale degli operatori rispetto ai sistemi di campionamento in postazione fissa. Essendo alimentati mediante batterie, non sono vincolati a punti fissi per il rifornimento di energia; possono essere collegati con quasi tutti i principali substrati di raccolta, così come per i campionatori d'area.

Per le loro dimensioni ridotte e per soddisfare la necessaria affidabilità, devono rispondere a certi requisiti tecnici che vale la pena ricordare :

- portata della pompa costante per tutta la durata del prelievo, caratteristica indispensabile per un campionatore, come già detto, e più soggetta a variazioni in quanto è prevista l'alimentazione con batteria dell'apparecchiatura;
- range di flusso ampio, possibilità di regolazione dello stesso in modo semplice, agevole e preciso;
- adeguata prevalenza delle pompe di prelievo;
- sistema affidabile per la quantizzazione o conteggio del volume di aria campionata;
- presenza di dispositivi di segnalazione dello stato di carica delle batterie o di difficoltà di campionamento per sovraccarico del substrato di raccolta o per altri motivi non immediatamente individuabili;
- autonomia delle batterie in grado di supportare campionamenti di durata prolungata;
- contenimento delle dimensioni e del peso in termini minimi per non impacciare l'operatore nei suoi movimenti;
- Caratteristiche costruttive antideflagranti per l'impiego in aree pericolose.

La realizzazione pratica di tutte queste caratteristiche comporta in realtà un compromesso fra difficoltà costruttive e obiettivi da raggiungere, compromesso accettabile a patto che gli utilizzatori di tali apparecchiature siano consapevoli delle possibilità e dei limiti delle stesse.

Le fiale rivelatrici

Le fiale rivelatrici sono tubicini in vetro riempiti con materiale solido inerte impregnato con determinati reagenti chimici in grado di sviluppare una reazione cromatica a contatto con uno specifico inquinante aeriforme presente nel campione d'aria fatto defluire attraverso la stessa fiala; tale reazione è proporzionale, e leggibile direttamente, alla concentrazione dell'inquinante rilevato. La possibilità di valutare subito dopo il prelievo la concentrazione della sostanza gassosa, anche se approssimativamente, fa considerare dette fiale come il primo esempio di strumentazione a risposta pressoché istantanea.

La prima fiala rivelatrice è stata realizzata per l'ossido di carbonio già nel 1917; una ulteriore diffusione si ebbe negli anni trenta con la messa a punto della fiala rivelatrice per l'idrogeno solforato (H_2S) utilizzata soprattutto nelle miniere di carbone.

La diffusione delle fiale colorimetriche è andata via via aumentando nel tempo, grazie alla semplicità d'uso ed alla relativa significatività dei dati ottenibili.

La misura eseguita con le fiale rivelatrici è relativa, di solito, alla concentrazione istantanea o mediata per brevi periodi di tempo, non oltre qualche minuto; sono state messe a punto di recente, per un limitato numero di sostanze gassose, fiale per misure ponderate di concentrazione anche su tempi lunghi, fino a 8 ore.

Per una stessa sostanza possono essere previste fiale con diverso intervallo di concentrazione; inoltre è possibile eliminare le interferenze note per la reazione cromatica sfruttata per la rilevazione mediante opportune sezioni assorbenti a monte dello strato reagente.

Nella pratica, la fiala viene rotta all'estremità e l'aria viene fatta defluire nel senso corretto impiegando pompe a mano (a stantuffo o pompe a mantice), tali da ottenere una velocità di passaggio dell'aria costante e volumi prefissati di aria campionata; per le fiale sviluppate per prelievi di lunga durata si utilizzano pompe peristaltiche a batteria.

Le fiale colorimetriche possono pertanto essere utilizzate per rilievi preliminari e screening conoscitivi; per determinazioni che richiedano una sensibilità elevata ed affidabilità dei risultati non presentano requisiti bastanti.

Campionatori a diffusione (passivi)

Per il prelievo degli inquinanti gassosi sono stati sviluppati i cosiddetti "campionatori a diffusione" o "passivi"; sono costituiti da contenitori a geometria prefissata, con all'interno di una camera di diffusione uno strato adsorbente che garantisce un flusso continuo dall'esterno del gas o vapore da campionare, basato sul fenomeno della diffusione gassosa e funzione del gradiente di concentrazione che si realizza in continuo (sulla superficie dell'adsorbente la concentrazione dell'inquinante allo stato gassoso è sempre uguale a zero). Questo tipo di campionatore permette flussi equivalenti di campionamento piuttosto bassi, ma, per quanto prima detto, se non sussistono problemi di sensibilità analitica, sufficienti in genere per lo scopo richiesto.

I vantaggi consistono nei costi relativamente contenuti, nell'assenza di motori, parti meccaniche in movimento e batterie (non sono quindi possibili guasti, anomalie di funzionamento, ecc.), nel peso e nelle dimensioni contenute, il che li fa raccomandare nell'uso come campionatori personali.

Analisi dei campioni

L'analisi degli inquinanti collezionati, come accennato, fa ricorso necessariamente alle più moderne tecniche analitiche, oggi comunque diffusamente disponibili. Di norma, il campione viene portato in laboratorio, dove l'inquinante da analizzare (analita) è riestratto dal substrato con opportune tecniche, specifiche per ogni sostanza; questo passaggio è critico, in quanto perdite o alterazioni dell'analita condurrebbero ad una irreparabile sottostima dello stesso. E' importante che sia nota la percentuale di recupero dell'analita prevista dalla metodica (già validata) ed è consigliabile che i metodi analitici utilizzati prevedano il minor numero possibile di trattamenti del campione, costituendo ciascuno di essi una fonte potenziale di errore. Nel caso della strumentazione a lettura diretta (così come nell'utilizzo delle fiale rivelatrici) l'analisi viene eseguita direttamente sul campo, con il vantaggio di minimizzare i passaggi analitici ed eliminare eventuali problemi di conservazione del campione; com'è ovvio, vanno tenuti presenti però i limiti di tali sistemi di rilevazione.

8 Misure di prevenzione e protezione

Le misure da adottare andranno programmate secondo i principi generali della prevenzione igienistica, in precedenza accennati, ed in base alle priorità emerse dal processo di valutazione dei rischi. Esse seguiranno pertanto questo schema di massima:

- eliminazione dell'utilizzo o dal processo produttivo del gas o vapore tossico, con eventuale sua sostituzione con un prodotto in grado di costituire un rischio inferiore;
- contenimento dello sviluppo di gas o vapori mediante misure tecniche appropriate (ciclo chiuso, recipienti a tenuta, aspirazioni o depressioni realizzate direttamente all'interno di serbatoi, reattori, ecc.);
- captazione dei gas o vapori sviluppati sul posto di lavoro mediante sistemi di aspirazione localizzata;
- utilizzo di specifici dispositivi di protezione individuali (DPI).

L'ordine in cui sono stati elencati questi interventi non è casuale, ma risponde alla logica prevenzionistica uniformemente accettata e più volte riaffermata nella normativa nazionale e comunitaria.

Relativamente al primo punto, si può dire che se la l'eliminazione dell'utilizzo di una sostanza gassosa o in grado di sviluppare vapori può essere di non facile realizzazione, la sua sostituzione è peraltro spesso praticabile con successo; si pensi, ad esempio, alla sostituzione del tricloroetilene (trielina) nei processi di sgrassaggio e decappaggio con l'1,1,1 tricloroetano, solvente con caratteristiche chimico-fisiche simili a quelle della trielina stessa, ma dotato di minor tossicità. Adottando tale provvedimento, a parità di modalità di lavorazione, l'esposizione dei lavoratori a vapori di tricloroetano, pur a concentrazioni analoghe a quelle raggiunte con la trielina, rappresenta un rischio sicuramente inferiore, in considerazione del suo valore di TLV più elevato. Altri esempi di sostituzione vantaggiosa sono quelli relativi al benzene (con il toluene) in molte sintesi organiche, di vernici a base organica (solventi alla nitro) con vernici a base acquosa, ecc..

I provvedimenti citati al secondo punto per essere efficaci richiedono una progettazione degli impianti ed una loro gestione che può essere complessa e costosa, con sistemazione periferica di quadri di comando e controllo, realizzazione di zone in depressione e con procedure di accesso rigidamente codificate, sistemi automatizzati di introduzione, movimentazione, trattamento e confezionamento finale del prodotto, tali da evitare qualsiasi contatto delle sostanze volatili con gli operatori. Tuttavia, impianti di tale genere e le procedure collegate sono necessari, oltreché previsti dalla normativa qualora si utilizzino o vengano prodotte sostanze cancerogene.

Le misure previste al terzo punto vanno applicate quando l'intervento degli operatori sia almeno in parte imprescindibile e ciò comporti un rischio di esposizione alle sostanze allo stato gassoso non irrilevante; si ricorda che questo tipo di aspirazioni deve essere in competizione con l'apparato respiratorio dell'operatore, non deve in qualche modo aumentare l'evaporazione dei prodotti volatili e deve essere, per quanto possibile, regolabile e posizionabile dall'operatore stesso,

opportunamente informato ed addestrato. La ventilazione generale, pur contribuendo ad un efficace ricambio dell'aria dell'ambiente di lavoro e quindi al miglioramento delle condizioni lavorative degli operatori non direttamente esposti a gas o vapori, non presenta di solito vantaggi immediati per i direttamente esposti.

Qualora le misure in precedenza citate non garantiscano la protezione dei lavoratori e specialmente nel caso di interventi di breve durata (manutenzione straordinaria, carico di reagenti, scarico di prodotti finiti, lavorazioni necessariamente manuali, interventi in situazioni di emergenza, ecc.) è ammissibile il ricorso ai DPI.

Un DPI consiste in una attrezzatura destinata ad essere indossata e tenuta dal lavoratore allo scopo di proteggere una ben individuata parte del corpo da uno o più rischi specifici per la sicurezza e/o salute connessi con l'attività lavorativa.

Per la loro stessa natura, i DPI non comportano l'eliminazione del rischio connesso all'agente chimico, fisico o biologico per la protezione dal quale vengono utilizzati, ma agiscono come ultimo sistema di protezione nei confronti dello stesso. Ne discende che la protezione individuale deve essere complementare, e quindi successiva, ai sistemi di prevenzione e protezione tecnica collettivi. Questo principio era già presente nella normativa sull'igiene e sicurezza sul lavoro (D.P.R. n. 547/55 e D.P.R. n. 303/56) ma viene riaffermato, anche in recepimento di specifiche direttive comunitarie, dai D.Lgs. n.475/92 e D.Lgs. N. 626/94.

9 Criteri di valutazione del rischio

Il problema relativo ai criteri da adottare nella valutazione dei rischi da agenti chimici appare in tutta la sua rilevanza ed urgenza, in considerazione che il già citato D.Lgs. 25/02 recitava: *“.....se i risultati della valutazione dei rischi dimostrano che, in relazione al tipo e alle quantità di un agente chimico pericoloso e alle modalità e frequenza di esposizione a tale agente presente sul luogo di lavoro, vi è solo un rischio **moderato** per la sicurezza e la salute dei lavoratori e che le misure di cui al comma 1 sono sufficienti a ridurre il rischio, non si applicano le disposizioni degli artt. 72 sexies, 72 septies, 72 decies, 72 undecies”*.

In poche parole, non è più richiesto di adottare misure specifiche di prevenzione e protezione, non c'è l'obbligo di procedere alla determinazione strumentale dei livelli di esposizione, neppure sono previste disposizioni in caso di incidenti o emergenza e, infine, non sussiste l'obbligo di effettuazione della sorveglianza sanitaria. In realtà, il decreto prevedeva che *“.....con uno o più decreti dei Ministri del lavoro e delle politiche sociali e della salute d'intesa con la Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome, sentiti il Ministro per le attività produttive, il Comitato di cui al comma 1 e le parti sociali è inoltre determinato il rischio moderato di cui all'art. 72 quinquies, comma 2, in relazione al tipo, alle quantità ed alla esposizione di agenti chimici, anche tenuto conto dei valori limite indicativi fissati dalla Unione europea e dei parametri di*

sicurezza. Nelle more dell'emanazione dei decreti suddetti, con uno o più decreti dei Ministri del lavoro e delle politiche sociali e della salute, d'intesa con la Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome, possono essere stabiliti, entro quarantacinque giorni dalla data di entrata in vigore del presente decreto, i parametri per l'individuazione del rischio moderato di cui all'art. 72 quinquies, comma 2, sulla base di proposte delle Associazioni di categoria dei datori di lavoro interessate comparativamente rappresentative, sentite le associazioni dei prestatori di lavoro interessate comparativamente rappresentative. Scaduto inutilmente il termine di cui al precedente periodo (come in effetti è accaduto), la valutazione del rischio moderato è comunque effettuata dal datore di lavoro”.

Vanno innanzitutto formulate due considerazioni:

- nella traduzione della Direttiva 98/24/CE in tutte le altre lingue comunitarie il termine (al quale viene associato il venir meno degli obblighi suddetti) è stato indicato univocamente come rischio **basso** o **irrilevante**;
- il recepimento delle Direttive CE obbliga gli stati membri all'innalzamento di livelli di sicurezza o garanzia previsti originariamente dalle norme nazionali, se più bassi, non certo al loro ridimensionamento.

Appare pertanto evidente come il rischio “moderato” previsto dal D.Lgs.25/02 debba essere basso, tale da rappresentare un rischio irrilevante per la salute, così come esplicitamente previsto dall'art. 35 del D.P.R. 303/56 per l'esenzione dell'obbligo di sorveglianza sanitaria.

Infatti, nella versione ad oggi valida del D.Lgs.81/08, Titolo IX, Capo I, la definizione cambia in rischio “irrilevante” per la salute e “basso” per la sicurezza.

Ad esempio, per sostanze per le quali si può ipotizzare un rischio espositivo esclusivamente per via inalatoria e per le quali esista un valore limite di esposizione, un compromesso accettabile fra esigenze socioeconomiche e tutela della salute degli operatori può essere rappresentato da una soglia pari ad un decimo (1/10) del TLV; in questo caso (Linee guida del Coordinamento tecnico delle Regioni) si può ipotizzare che al di sopra di questa soglia il rischio sia sicuramente non irrilevante, mentre al di sotto della stessa soglia va considerato il peso dello specifico effetto tossico (ad esempio, maggiore per sensibilizzanti o sostanze che possano accumularsi nell'organismo, ecc.).

A maggior ragione, in situazioni di incertezza dovute, ad esempio, all'assenza di valori limite di esposizione o, perlomeno, di dati tossicologici esaurienti, o alla concreta possibilità di un rilevante contributo all'assorbimento per via cutanea, il principio di formulare un giudizio di rischio “irrilevante” in coincidenza con la ragionevole supposizione dell'assenza di effetti comunque rilevabili per la salute appare francamente condivisibile.