



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e Ambiente - DAFNAE

Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio

VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE AD AGENTI CHIMICI
SECONDO LA NORMA EN 689:2019. IL CASO DELL'ESPOSIZIONE AI FUMI DI
SALDATURA.

Relatore:

Prof. Andrea Tapparo

Correlatore:

Dott. Tommaso Castellan

Laureanda: Giulia Franco

Matricola:1238143

Anno Accademico: 2021/2022

INDICE DELLA TESI

ABBREVIAZIONI	1
1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	3
2. DECRETO LEGISLATIVO 81/08	5
2.1 CAPO I – PROTEZIONE DA AGENTI CHIMICI	6
2.2 CAPO II – PROTEZIONE DA AGENTI CANCEROGENI E MUTAGENI.....	14
2.3 SORVEGLIANZA SANITARIA.....	15
3. INDIVIDUAZIONE DEI RISCHI DERIVANTI DALLA PRESENZA DI AGENTI CHIMICI PERICOLOSI	17
3.1 CLP.....	18
3.1.1 CLASSIFICAZIONE.....	19
3.1.2 ETICHETTATURA	20
3.2 REACH.....	22
3.2.1. SCHEDE DATI DI SICUREZZA	25
3.3 VALORI LIMITE DI ESPOSIZIONE PROFESSIONALI E VALORI LIMITE BIOLOGICI.....	27
3.4 RACCOMANDAZIONI DELLA COMMISSIONE EUROPEA E ALTRE FONTI	39
4. VALUTAZIONE DEI RISCHI	31
4.1 VALUTAZIONI SEMPLIFICATE	34
4.2 VALUTAZIONI COMPLESSE	34
4.2.1. CAMPIONAMENTO E MISURA DEL PARTICOLATO AEREODISPERSO	35
4.2.2. CAMPIONAMENTO E MISURA DI GAS E VAPORI	36
5. NORMA UNI EN 689:2019	39
5.1 PROCEDIMENTO	42
5.2 VALUTAZIONE PERIODICA	49
6. IL CASO STUDIO: VALUTAZIONE DELL’ESPOSIZIONE PROFESSIONALE AI FUMI DI SALDATURA	51
7. MATERIALI E METODI	55
7.1 DESCRIZIONE DELLO SCENARIO ESPOSITIVO.....	55
7.2 DETERMINAZIONE DELLE POLVERI TOTALI.....	59
7.3 DETERMINAZIONE DEI METALLI	60
7.4 DETERMINAZIONE DEL CROMO ESAVALENTE	61
7.5 ANALISI DELLA DISTRIBUZIONE DI PARTICELLE MEDIANTE OPC	63
7.6 STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO.....	64
8. RISULTATI E DISCUSSIONE	67
8.1 ELABORAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI	67
8.2 VALUTAZIONE DI CONFORMITÀ	72
8.3 VALUTAZIONI PIU’ CONSONE ALLO SPECIFICO SCENARIO ESPOSITIVO.....	74
8.4 CONCENTRAZIONE STIMATE PER IL LOCALE OFFICINA (DI FONDO)	76
8.5 MISURAZIONI ONLINE MEDIANTE OPC.....	78
9. CONCLUSIONI	81
BIBLIOGRAFIA	85
ALLEGATO A. SVILUPPO DI UN FOGLIO DI CALCOLO	89

ABBREVIAZIONI

A.C.G.I.H.	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ADN	Raccomandazione in materia di trasporto internazionale di merci pericolose per via navigabile
ADR	Accordo europeo relativo al trasporto internazionale di merci pericolose su strada
AM	Media Aritmetica
ANOVA	Analysis of Variance
BAT	Biologischer Arbeitsstoff Toleranz Wert
BEI	Biological Exposure Indices
C	Ceiling
CE	Comunità Europea
CEE	Comunità Economica Europea
CLP	Regolamento (CE) n. 1272/2008 Classification, Labelling, Packaging
CSA	Chemical Safety Assessment
CSR	Chemical Safety Report
D.Lgs. 81/08	Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81
DFG	German Research Foundation
DG EMPL	Direzione Generale Occupazione, affari sociali e inclusione
DM	Decreto Ministeriale
DMEL	Derived Minimum Effect Level
DNEL	Derived no Effect Level
DPD	Dangerous Preparation Directive
DPI	Dispositivi di Protezione Individuale
DSD	Dangerous Substances Directive
DSP	Direttiva sulle Sostanze pericolose
ECD	Electron Capture Detector
ECHA	Agenzia Europea delle Sostanze Chimiche
ES	Exposure Scenario
FID	Flame Ionization Detector
FraSI H	Indicazioni di Pericolo
FraSI P	Consigli di Prudenza
FraSI R	FraSI di Rischio
FraSI S	FraSI di Sicurezza
GHS	Globally Harmonized System
GSD	Geometric Standard Deviation
HAZOP	Hazard and Operability
HDI	Esametilendiisocianato
HPLC	High - Performance Liquid Chromatography
HRGC	High - Resolution Gas Chromatography
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICAO-TI	Organizzazione dell'aviazione civile internazionale, Istruzioni tecniche
ICP - MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IMGD	Codice internazionale marittimo delle merci pericolose
INAIL	Istituto Nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro
LOD	Limit of Detection

LOQ	Limit of Quantification
MAG	Metal-arc Active Gas
MDI	Difenilmetanodiisocianato
MG	Media Geometrica
MIG	Metal-arc Inert Gas
MS	Mass Spectrometry
N. CAS	Chemical Abstract Service Number
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NPD	Nitrogen Phosphorus Detector
OEL	Occupational Exposure Level
OELVS	Occupational Exposure Limit Values
OIL	Organizzazione internazionale del lavoro
OMS	Organizzazione mondiale della sanità
ONU	Organizzazione delle Nazioni Unite
OPC	Optical Particle Counter
PBT	Persistente, Bioaccumulabile e Tossico
PM	Particulate Matter
PNEC	Predicted no Effect Level
PNOC	Particelle Non Diversamente Classificate
PPB, PPM	Parti per bilione, parti per milione
RAC	Committee for Risk Assessment
REACH	Regolamento (CE) n.1907/2006
RID	Regolamento relativo al trasporto internazionale di merci pericolose per ferrovia
RPE	Equipaggiamento di Protezione delle vie Respiratorie
SAW	Submerged Arc Welding
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
SD	Deviazione Standard
SDS	Safety data sheet
SEG	Gruppo di Esposizione Similare
STEL	Short-Term Exposure Limit
SVHC	Substances of Very High Concern
TDI	Toluendiisocianato
TIG	Tungsten Inert Gas
TLV	Threshold Limit Value
TUSL	Nuovo Testo Unico in materia di Salute e della Sicurezza nei luoghi di Lavoro
TWA	Time Weighted Average
UE	Unione Europea
UV	Ultra - Violetto
VLEP	Valore Limite di Esposizione Professionale
VLB	Valori Limiti Biologici
VOCs	Volatile Organic Compounds
vPvB	Molto Persistente e Molto Bioaccumulabile

1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

Il presente elaborato ha come obiettivo quello di predisporre una valutazione dell'esposizione per inalazione ad agenti chimici in ambiente di lavoro, secondo il metodo fornito dalla norma EN 689:2019. Tale norma è andata a sostituire quella che è stata per molti anni un riferimento importante nell'ambito dell'igiene industriale, ovvero la norma EN 689:1997. Il cambiamento apportato è considerevole, in particolare riguardo il numero delle misurazioni, i calcoli da effettuare, la periodicità della valutazione e lo stesso procedimento e flusso di base di valutazione. Appare dunque necessario approfondire le criticità di questa metodologia e, per quanto possibile, semplificare il suo utilizzo tramite l'elaborazione di un foglio Excel® che semplifichi e semi-automatizzi il processo di decisione di conformità.

La EN 689 è una delle metodiche standardizzate per la misurazione degli agenti chimici contenute nell'allegato XLI del D.Lgs. 81/08 – Titolo IX art.225 c.2. Tale Decreto, più conosciuto come *Nuovo Testo Unico in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro*, propone un sistema di gestione della sicurezza e della salute in ambito lavorativo preventivo e permanente, attraverso l'individuazione dei fattori e delle sorgenti dei rischi, la riduzione del rischio, il continuo controllo delle misure preventive messe in atto e l'elaborazione di una strategia aziendale che comprenda tutti i fattori di un'organizzazione (tecnologie, condizioni operative, ecc..). Affianco ad esso, troviamo le cosiddette “normative di prodotto”, quali il Regolamento (CE) n.1907/2006 (REACH) e il Regolamento (CE) n.1272/2008 (CLP).

Nel presente caso studio è stata valutata l'esposizione ai fumi di saldatura, attività nota per essere pericolosa per la salute umana (avviene la liberazione di agenti chimici classificati come cancerogeni secondo lo IARC), soprattutto per i metalli che si creano in seguito alla condensazione dei vapori, generati dall'alta temperatura che si realizza per fondere il metallo da saldare.

Lo studio e l'elaborazione della parte tecnico-normativa è stato svolto presso l'azienda Normachem S.r.l., in un periodo di stage della durata dell'intera tesi, sotto la supervisione del Dott. Tommaso Castellan (correlatore). L'attività sperimentale è stata realizzata presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, a partire dal lavoro di saldatura, fino alle analisi di laboratorio, eseguite con la supervisione del Professor Andrea Tapparo.

I dati ottenuti sono stati utilizzati per determinare se l'esposizione dei saldatori fosse o meno conforme ai sensi della norma UNI EN 689:2019, ponendo quindi le basi per la predisposizione di un file Excel[®], utile alla procedura di valutazione della conformità.

2. DECRETO LEGISLATIVO 81/08

Entrato in vigore il 5 maggio 2008, il Decreto legislativo 9 aprile 2008, n.81, è l'attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n. 123, per il riassetto e la riforma delle normative vigenti in materia di salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro, mediante il riordino e il coordinamento delle medesime in un unico testo normativo. Il 3 agosto 2009 è stato poi pubblicato il Decreto Legislativo n. 106, "Disposizioni integrative e correttive del Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro", che costituisce dunque, in aggiunta al D.Lgs. 81/08 il "Nuovo testo unico in materia di tutela di salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro", noto anche con l'acronimo TUSL. Il D.Lgs. 81/2008 propone un sistema di gestione della sicurezza e della salute in ambito lavorativo preventivo e permanente, attraverso:

- l'individuazione dei fattori e delle sorgenti di rischi;
- la riduzione, che deve tendere al minimo del rischio;
- il continuo controllo delle misure preventive messe in atto;
- l'elaborazione di una strategia aziendale che comprenda tutti fattori di un'organizzazione (tecnologie, organizzazione, condizioni operative...).

Il decreto, inoltre, ha definito in modo chiaro le responsabilità e le figure in ambito aziendale per quanto concerne la sicurezza e la salute dei lavoratori, subendo negli anni numerose modifiche (l'ultima versione aggiornata risale al gennaio 2022), tra le più importanti quelle riguardanti le misure per il contrasto e il contenimento della diffusione del virus SARS-CoV-2 negli ambienti di lavoro e nella collettività.

Come descritto dal suddetto Testo all'articolo 3, il decreto si applica a [1]:

- tutti i settori di attività, privati e pubblici;
- tutte le tipologie di rischio (movimentazione manuale dei carichi, videoterminali, agenti fisici, sostanze pericolose);
- tutti i lavoratori e lavoratrici, subordinati e autonomi, nonché ai soggetti ad essi equiparati, secondo specifiche previste dal decreto;
- lavoratori a progetto e collaboratori coordinati e continuativi;
- lavoratori che effettuano prestazioni di lavoro accessorio;
- lavoratori a domicilio e i lavoratori che rientrano nel campo di applicazione del contratto collettivo dei proprietari di fabbricati;
- lavoratori subordinati che effettuano una prestazione continuativa di lavoro a distanza, mediante collegamento informatico e telematico;

- lavoratori autonomi;
- componenti dell'impresa, coltivatori diretti del fondo, degli artigiani e dei piccoli commercianti e dei soci delle società semplici operanti nel settore agricolo;
- dei soggetti che svolgono attività di volontariato.

In particolare, è il Titolo IX “Sostanze Pericolose” ad introdurre il concetto di rischio chimico. Con l’emanazione del Titolo IX Capo I del D.Lgs. 81/08 viene di fatto modificato il Decreto Legislativo 2 febbraio 2002, n. 25, che costituisce il recepimento nel nostro ordinamento legislativo della Direttiva Europea 98/24/CE [2] o quattordicesima direttiva particolare ai sensi dell’articolo 16, paragrafo 1, della Direttiva 89/391/CEE del 12 giugno 1989. Il Titolo IX del D.Lgs. 81/08 rappresenta quindi l’attuale normativa “sociale” in materia di rischio da agenti chimici. [3] Tale titolo si articola a sua volta in quattro Capi:

- Capo I, protezione da agenti chimici;
- Capo II, protezione da agenti cancerogeni e mutageni;
- Capo III, protezione dai rischi connessi all’esposizione all’amianto;
- Capo IV, sanzioni.

2.1 CAPO I - PROTEZIONE DA AGENTI CHIMICI

Tratta della protezione da agenti chimici, determinando *“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”*.

Viene riportato qui in seguito un indice dei 12 articoli contenuti nel Capo I:

Articolo 221 - Campo di applicazione

Articolo 222 - Definizioni

Articolo 223 - Valutazione dei rischi

Articolo 224 - Misure e principi generali per la prevenzione dei rischi

Articolo 225 - Misure specifiche di protezione e di prevenzione

Articolo 226 - Disposizioni in caso di incidenti o di emergenze

Articolo 227 - Informazione e formazione per i lavoratori

Articolo 228 - Divieti

Articolo 229 - Sorveglianza sanitaria

Articolo 230 - Cartelle sanitarie e di rischio

Articolo 231 - Consultazione e partecipazione dei lavoratori

Articolo 232 - Adeguamenti normativi.

Il campo d'applicazione del Capo I, descritto all'articolo 221, considera gli agenti chimici presenti durante le attività lavorative a qualunque titolo, dall'impiego, all'immagazzinamento, al trasporto, o che derivino, in maniera intenzionale o meno, da processi di lavorazione [2]. Risulta chiaro che il campo d'applicazione, così come inteso dal Decreto, imponga al datore di lavoro che esegue la valutazione del rischio, di svolgere un'attenta analisi delle attività che non solo prevedono l'utilizzo di un determinato agente chimico ma che potrebbero comportarne un suo sviluppo. È bene sottolineare che oggi l'uso di agenti chimici è praticamente universale, non più limitata alle industrie chimiche e affini. È responsabilità del datore di lavoro eseguire una corretta valutazione dei rischi al fine di garantire un adeguato livello di sicurezza ai suoi lavoratori.

Il decreto legislativo 81/08 fornisce una dettagliata definizione sia di agente chimico che di agente chimico pericoloso, descrivendoli all'articolo 222 come:

- 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;
- agenti chimici pericolosi:
 - 1) agenti chimici che soddisfano i criteri di classificazione come pericolosi in una delle classi di pericolo fisico o di pericolo per la salute di cui al regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio,
 - 2) agenti chimici che, pur non essendo classificabili come pericolosi ai sensi del presente articolo, lettera b), numero 1), comportano 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 di cui all'*Allegato XXXVIII*;
 - 3) pericolo: la proprietà intrinseca di un agente chimico di poter produrre effetti nocivi.

È a questo punto che la normativa “sociale” in materia di rischio da agenti chimici, qual è appunto il “Testo unico sulla sicurezza”, trova un punto d’incontro con le normative che potrebbero essere definite “di prodotto”, quali il Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio (CLP) e il Regolamento (CE) n.1907/2006 2008 del Parlamento europeo e del Consiglio (REACH), descritti nel dettaglio successivamente al capitolo 3 “Individuazione dei rischi derivanti dalla presenza di agenti chimici”.

La differenza per cui il primo è definito “sociale” ed i secondi “di prodotto” si basa sul fatto che, mentre il Decreto 81/08 si applica alle persone fisiche o all’intera società, i citati regolamenti fanno riferimento alle proprietà di un determinato prodotto (sostanza, miscela, articolo) le cui implicazioni vanno poi a ripercuotersi su chi lo fabbrica, importa o immette nel commercio. Solitamente le normative di prodotto forniscono dati per poter adempiere alle normative sociali [4].

È con l’articolo 223 che si entra in merito alla valutazione del rischio, concludendosi con l’articolo 232. Essi forniscono i principali passaggi che compongono il percorso di valutazione del rischio chimico in azienda:

- inventario sostanze/preparati;
- elenco processi e lavorazioni;
- identificazione dei pericoli;
- possibilità sostituzione o riduzione;
- verifica idoneità misure di prevenzione e protezione;
- valutazione preliminare (eventuale autodichiarazione con “giustificazione”);
- valutazione dettagliata (misura o modello);
- valutazione attività particolari (es. pulizia, manutenzione);
- quantificazione del rischio: irrilevante/basso, o non irrilevante/basso.

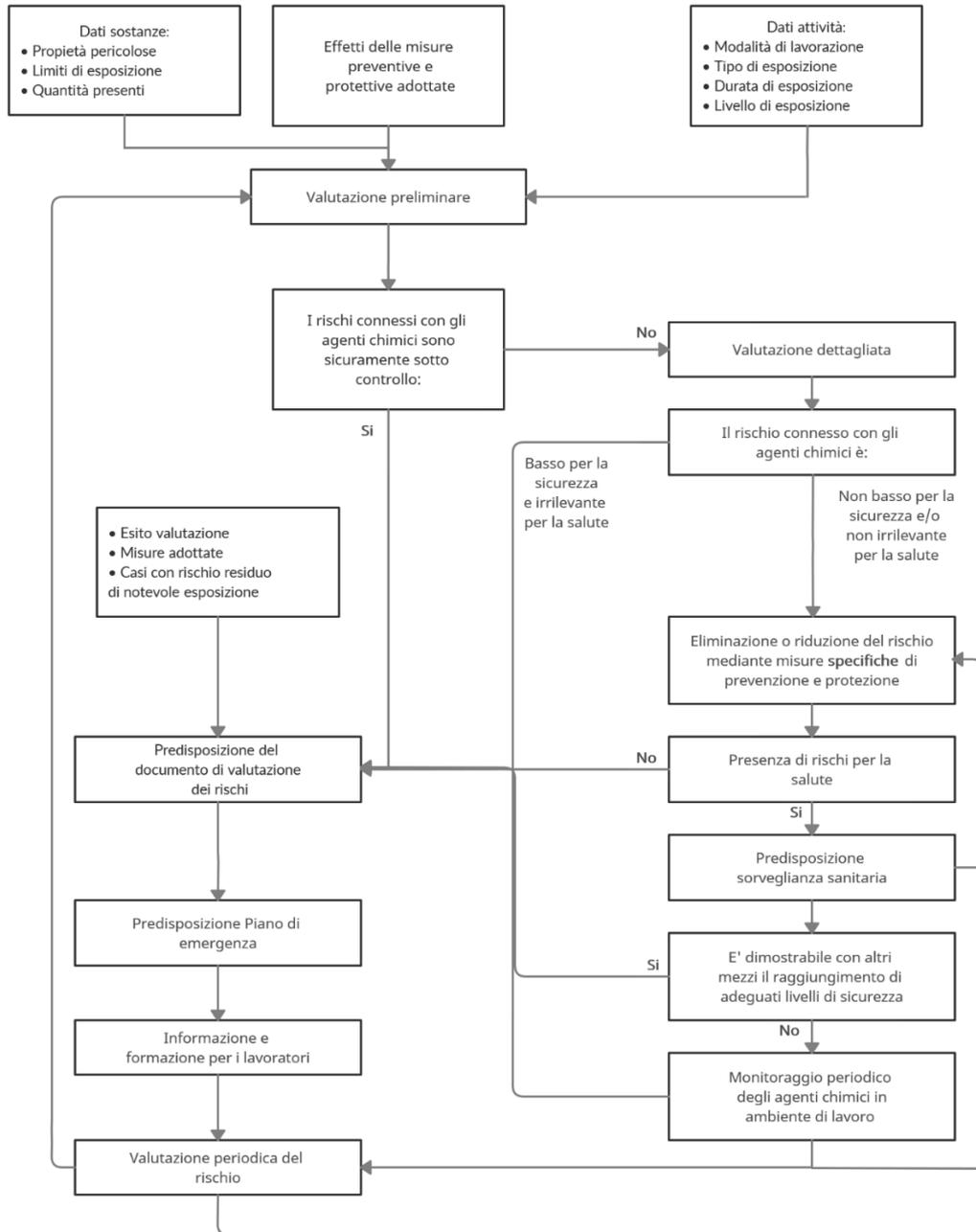


Figura 2.1 – Percorso di valutazione del rischio chimico.

Al termine del processo di valutazione del rischio da agenti chimici sopra descritto si possono verificare le seguenti 4 situazioni [5]:

- 1) Rischio basso per la sicurezza ed irrilevante per la salute;
- 2) Rischio basso per la sicurezza e non irrilevante per la salute;
- 3) Rischio non basso per la sicurezza ed irrilevante per la salute;
- 4) Rischio non basso per la sicurezza e non irrilevante per la salute.

Il rischio basso per la sicurezza è associato alla salvaguardia dell'integrità fisica del lavoratore da effetti acuti e immediati, quali un infortunio o le conseguenze di una breve esposizione, mentre il rischio irrilevante per la salute riguarda le condizioni di lavoro nelle quali l'esposizione agli agenti pericolosi è ampiamente al di sotto dei valori limite di esposizione individuati dalla normativa, in modo da tutelare la salute dei lavoratori.

Riassumendo, è possibile distinguere il rischio nel seguente modo:

RISCHIO DI ESPOSIZIONE	RIFERIMENTO NORMATIVO	OBBLIGHI
Basso per la Sicurezza, Irrilevante per la Salute	D.Lgs. 81/08 Art. 224	Valutazione dei rischi Informazione e formazione
Non Basso per la Sicurezza, Non Irrilevante per la Salute	D.Lgs. 81/08 Artt. 224 e Artt. 225, 226, 229 e 230.	Valutazione dei rischi Informazione e formazione Misure specifiche di protezione e prevenzione Disposizioni in caso di incidenti o di emergenze Sorveglianza sanitaria Aggiornamento delle cartelle sanitarie di rischio

Tabella 2.1 – Schema riassuntivo per il rischio per la sicurezza e la salute.

È importante precisare che sono incluse nella valutazione anche le attività di manutenzione e di pulizia e che questo percorso deve essere attuato anche nel caso di una nuova attività lavorativa, in linea con quanto definito all'art. 28 D.Lgs. 81/08 che associa la valutazione dei rischi alla scelta di attrezzature di lavoro, sostanze o preparati chimici e sistemazione dei luoghi di lavoro.

In qualsiasi caso, il datore di lavoro applica le misure di prevenzione e protezione di carattere generale, ancora prima di iniziare a valutare il rischio da agenti chimici. Tale principio viene rinforzato nel Capo I del Titolo IX al comma 6 dell'articolo 223: *“Nel caso di un'attività nuova che comporti la presenza di agenti chimici pericolosi, la valutazione dei rischi che essa presenta e l'attuazione delle misure di prevenzione sono predisposte preventivamente. Tale attività comincia solo dopo che si sia proceduto alla valutazione dei rischi che essa presenta e all'attuazione delle misure di prevenzione”*. [1]

All'articolo 225 “Misure specifiche di protezione e prevenzione” si fa riferimento alle misure di protezione individuali, compresi i dispositivi di protezione individuali, qualora non si riesca a prevenire con altri mezzi l'esposizione. Il quadro normativo per i criteri di scelta dei corretti DPI è ad oggi così articolato [6]:

- Regolamento (UE) 2016/425 che stabilisce i requisiti per la progettazione e la fabbricazione dei DPI, in sostituzione alla direttiva 89/686/CEE;
- Decreto Legislativo 19 febbraio 2019 n.17 per l'adeguamento della normativa nazionale alle disposizioni del Regolamento (UE) 2016/425;
- Aggiornamento del D.M. 2 maggio 2001 “Criteri per l'individuazione e l'uso dei dispositivi di protezione individuali” per allineare la legislazione e la normativa tecnica;
- D.Lgs. 81/08 Titolo III “Uso delle attrezzature di lavoro e dei dispositivi di protezione individuale”, Capo II “Uso dei dispositivi di protezione individuale”.

Solamente dopo l'attuazione di queste misure di controllo del rischio il datore di lavoro potrà classificare l'esposizione dei propri lavoratori in relazione alla modalità di lavoro e al tipo, durata e livello di esposizione di un agente chimico pericoloso.

Una volta reperiti tutti i dati riguardanti le sostanze (*rif. capitolo 3*), adottate tutte le misure di prevenzione precedentemente descritte e aver preso visione delle attività svolte dagli impiegati, si potrà procedere alla valutazione preliminare o modello di valutazione del rischio, che potranno terminare il processo di valutazione, il quale comunque deve contenere quanto previsto dagli articoli 223 comma 1 e 224 comma 1 del D.Lgs. 81/08.

In merito alla “giustificazione” nel documento Linee Guida CEE sulla valutazione dei rischi, viene indicato di non procedere ad una dettagliata valutazione dei rischi in presenza di pericoli che per natura e quantità non necessitano di ulteriori approfondimenti. La giustificazione consente al datore di lavoro di terminare il processo di valutazione dei rischi senza ulteriori approfondimenti, ma non lo esonera dalla predisposizione di opportuni provvedimenti di prevenzione e protezione e altresì gli consente di classificarsi al di sotto della soglia del rischio irrilevante per la salute e basso per la sicurezza. [3].

“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 basso per la sicurezza e irrilevante per 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 articoli 225, 226, 229, 230” [1]. Pertanto si deve sottolineare che in linea prettamente giuridica, un tassativo obbligo a misurare l’esposizione agli agenti chimici non permane nemmeno nelle situazioni al di sopra della soglia del rischio chimico irrilevante per salute, a condizione che il datore di lavoro dimostri, in concreto e in modo incontrovertibile, il conseguimento e il mantenimento di un accettabile livello di prevenzione e protezione per i lavoratori esposti [7], fatta eccezione per le sostanze cancerogene, in quanto per esse, come definito dal Capo II del Titolo IX D.lgs. 81/08, non esiste soglia al di sotto della quale il rischio è irrilevante per la salute. La loro valutazione del rischio corrisponde alla valutazione dell’esposizione e il processo non si può basare su una sola valutazione preliminare con relativa auto-giustificazione.

Al contrario, in presenza di un livello di rischio rilevante per la salute e/o non basso per la sicurezza, il datore di lavoro ha l’obbligo di eseguire una valutazione più dettagliata con modelli e/o la pianificazione di misurazioni periodiche degli agenti chimici, secondo metodiche standardizzate, così come indicato al comma 2 [1]: *“Salvo che possa dimostrare con altri mezzi il conseguimento di un adeguato livello di prevenzione e di protezione, il datore di lavoro, periodicamente ed ogni qualvolta sono modificate le condizioni che possono influire sull’esposizione, provvede ad effettuare la misurazione degli agenti che possono presentare un rischio per la salute, con metodiche standardizzate di cui è riportato un elenco meramente indicativo nell’ALLEGATO XLI o in loro assenza, con metodiche appropriate e con particolare riferimento ai valori limite di esposizione professionale e per periodi rappresentativi dell’esposizione in termini spazio temporali”*.

È proprio nell’allegato XLI “Metodiche standardizzate di misurazione degli agenti” che il D.Lgs. 81/08 fa riferimento alla norma UNI EN 689:2019 (rif.cap.5).

PRINCIPI DI PREVENZIONE	APPLICAZIONE
Riduzione al minimo del numero dei lavoratori esposti	Limitazione dell'accesso a determinate zone, per impedire l'esposizione inutile dei lavoratori di altre postazioni di lavoro Separazione fisica delle zone per l'effettuazione di certe operazioni
Riduzione al minimo della durata e dell'intensità dell'esposizione	Prevedere una ventilazione sufficiente dei locali Adeguate le variabili del processo senza ridurre il rendimento
Misure igieniche adeguate	Allestimento di zone per mangiare e per fumatori
Riduzione al minimo delle quantità di agenti chimici nel luogo di lavoro a quelle effettivamente necessarie	Disporre delle quantità di agenti chimici, indispensabili per il lavoro, sul luogo di lavoro Stabilire i requisiti che devono possedere le attrezzature di lavoro prima del loro acquisto e protocollare gli interventi di manutenzione
Fornitura di attrezzature idonee per il lavoro specifico e procedure di manutenzione adeguate	Stabilire i requisiti che devono possedere le attrezzature di lavoro prima del loro acquisto e protocollare gli interventi di manutenzione
Progettazione ed organizzazione dei sistemi di lavorazione	Stabilire i requisiti che devono possedere le attrezzature di lavoro prima del loro acquisto e protocollare gli interventi di manutenzione
Metodi di lavoro appropriati comprese le disposizioni che garantiscono la sicurezza nella manipolazione, nell'immagazzinamento e nel trasporto sul luogo di lavoro di agenti chimici pericolosi, nonché dei rifiuti che contengono i suddetti agenti chimici	Istruzioni scritte per lo svolgimento di mansioni, descrivendo passo passo i requisiti di sicurezza di cui tenere conto Supervisione della corretta applicazione di tali istruzioni scritte

Tabella 2.2 - Le misure di prevenzione e le loro applicazioni.

2.2 CAPO II - PROTEZIONE DA AGENTI CANCEROGENI E MUTAGENI

Il Capo II si applica a tutte le attività nelle quali i lavoratori sono o possono essere esposti ad agenti cancerogeni o mutageni a causa della loro attività lavorativa, dove per agente cancerogeno si intende una sostanza/miscela che corrisponde ai criteri di classificazione come sostanza cancerogena di categoria 1 A o 1 B di cui all'allegato I del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, o una sostanza/miscela/procedimento menzionati all'allegato XLII del D.Lgs. 81/08. Mentre per agente mutageno si intende una sostanza o miscela corrispondente ai criteri di classificazione come agente mutageno di cellule germinali di categoria 1 A o 1 B di cui all'allegato I del regolamento (CE) n. 1272/2008.

Il primo obbligo del datore di lavoro, come definito dall'articolo 235, è tentare la sostituzione dell'agente cancerogeno, o se questo non fosse fattibile, ridurre il suo utilizzo, limitandolo possibilmente ad un sistema chiuso. In ogni caso, come per gli agenti pericolosi al Capo I, il datore di lavoro assicura un adeguato livello di sicurezza e salute per i suoi dipendenti, verificando che il valore di esposizione non superi mai il valore limite dell'agente stabilito nell'allegato XLIII.

L'oggetto della valutazione dei rischi è descritto all'articolo 236 Comma 4. Dovrà essere revisionato ogni qual volta il processo subisca delle modifiche significative o, in qualunque caso, ogni tre anni dall'ultima valutazione effettuata, e comprende:

- a) le attività lavorative che comportano la presenza di sostanze o miscele cancerogene o mutagene o di processi industriali di cui all'Allegato XLII, con l'indicazione dei motivi per i quali sono impiegati agenti cancerogeni;
- b) i quantitativi di sostanze ovvero miscele cancerogene o mutagene prodotti ovvero utilizzati, ovvero presenti come impurità o sottoprodotti;
- c) il numero dei lavoratori esposti ovvero potenzialmente esposti ad agenti cancerogeni o mutageni;
- d) l'esposizione dei suddetti lavoratori, ove nota e il grado della stessa;
- e) le misure preventive e protettive applicate ed il tipo dei dispositivi di protezione individuale utilizzati;
- f) le indagini svolte per la possibile sostituzione degli agenti cancerogeni e le sostanze e le miscele eventualmente utilizzate come sostituti.

Anche per gli agenti cancerogeni e mutageni, il datore di lavoro provvede alla loro misurazione per verificare l'efficacia delle misure di prevenzione e protezione con metodi di campionamento a e di misurazione conformi alle indicazioni dell'Allegato XLI del D.Lgs. 81/08, come citato all'articolo 237 Comma 1.

2.3 SORVEGLIANZA SANITARIA

Il D.Lgs. 81/08 raccomanda un'adeguata sorveglianza sanitaria, rispettivamente all'articolo 229 per il Capo I e all'articolo 242 per il Capo II, per lavoratori esposti agli agenti chimici pericolosi per la salute che rispondono ai criteri per la classificazione di cui al Regolamento CLP, come tossici acuti, corrosivi, irritanti, sensibilizzanti, tossici per il ciclo riproduttivo o con effetti sull'allattamento, tossici specifici per organo bersaglio, tossici in caso di aspirazione, cancerogeni e mutageni di categoria 2. Questa viene effettuata:

- prima di adibire il lavoratore alla sua mansione;
- periodicamente e di norma una volta l'anno o con periodicità diversa decisa dal medico competente in seguito a quanto emerso dalla valutazione dei rischi;
- alla cessazione del rapporto di lavoro.

Il medico competente istituisce per ciascun lavoratore soggetto a sorveglianza sanitaria una cartella sanitaria e di rischio e fornisce al lavoratore tutte le informazioni necessarie al riguardo (art. 25 comma 1, lettere g e h). Nella cartella di rischio sono indicati anche i livelli di esposizione professionale individuali forniti dal servizio di prevenzione e protezione.

3. INDIVIDUAZIONE DEI RISCHI DERIVANTI DALLA PRESENZA DI AGENTI CHIMICI PERICOLOSI

Come precedentemente sottolineato, per determinare la possibilità che sul luogo di lavoro insorgano rischi connessi alla presenza di agenti chimici, è necessario conoscere le loro proprietà pericolose, nonché il modo in cui essi vengono utilizzati o la forma nella quale sono presenti. Il datore di lavoro valuta, quindi, i rischi per la salute e la sicurezza dei lavoratori derivanti dalla presenza di agenti chimici pericolosi prendendo in considerazione in particolare i seguenti fattori, tratti dall'articolo 223 del D.Lgs. 81/08:

- proprietà pericolose degli agenti chimici;
- informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal fornitore tramite SDS; livello, tipo e durata dell'esposizione;
- circostanze in cui viene svolto il lavoro in presenza di tali agenti, tenendo conto delle quantità; utilizzate o che si possono generare dai processi;
- valori limite di esposizione professionale o valori limite biologici;
- effetti delle misure preventive e protettive adottate o da adottare;
- conclusioni tratte da eventuali azioni di sorveglianza sanitaria (se disponibili).

Provvede dunque, come prima cosa, ad eseguire un accurato censimento delle sostanze e preparati utilizzati a qualunque titolo in azienda, anche di origine naturale, che posseggano proprietà pericolose.

Per definire un pericolo la Guida Pratica della Direttiva agenti chimici 98/24/CE indica le fonti da cui possono essere tratte le informazioni necessarie:

- etichetta (pittogrammi, frasi H, frasi P);
- schede dati di sicurezza;
- valori limite di esposizione professionale;
- raccomandazioni della Commissione europea;
- altre fonti (banche dati, Internet ecc.).

3.1 CLP

Il Regolamento sulla classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio (CLP) ((CE) n. 1272/2008) si basa sul sistema internazionale armonizzato di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche (GHS) delle Nazioni Unite e ha lo scopo di assicurare un grado elevato di protezione della salute umana e dell'ambiente, nonché la libera circolazione delle sostanze chimiche, delle loro miscele e di taluni articoli specifici, rafforzando nel contempo la competitività e l'innovazione [8].

Il regolamento CLP ha modificato la direttiva sulle sostanze pericolose (67/548/CEE (DSD)), la direttiva sui preparati pericolosi (1999/45/CE (DPD)) e il regolamento (CE) n.1907/2006 (REACH) e, a partire dal 1° giugno 2015, è l'unica norma in vigore nell'UE per la classificazione ed etichettatura delle sostanze e delle miscele. [9].

Tale regolamento si applica a tutte le sostanze chimiche e le miscele, compresi i biocidi e gli antiparassitari, senza limiti di quantità prodotte per anno. Non si applica al trasporto dei prodotti chimici che è disciplinato dalla Direttiva quadro 2008/68/CE. Sono esclusi dal campo di applicazione del CLP inoltre:

- le sostanze e miscele radioattive che rientrano nell'ambito della Direttiva 96/29/Euratom;
- le sostanze e le miscele che sono assoggettate al controllo doganale, che non siano sottoposte ad alcun trattamento e che siano in deposito temporaneo o in zona franca o in deposito franco in vista di una riesportazione o in transito;
- gli intermedi non isolati;
- le sostanze e miscele per ricerca e sviluppo non immesse sul mercato;
- i rifiuti che rientrano nell'ambito di applicazione della Direttiva 2008/98/CE;
- i cosmetici;
- i medicinali per uso umano;
- i medicinali veterinari;
- i prodotti impiegati nell'alimentazione degli animali;
- gli aromi destinati ad esse impiegati nei prodotti alimentari e nei materiali di base per la loro preparazione;
- gli additivi autorizzati ad essere usati nei prodotti alimentari destinati ad uso umano;
- i dispositivi medici impiantabili attivi;
- i dispositivi medici;
- i dispositivi medici diagnostici in vitro.

3.1.1 CLASSIFICAZIONE

La classificazione di una sostanza o di una miscela dà indicazioni qualitative circa la pericolosità della stessa in relazione alle persone e all'ambiente che ne sono esposti e riflette il tipo e la gravità dei pericoli ad essa associati, basandosi sul pericolo intrinseco della sostanza stessa. Ai sensi del nuovo regolamento, la classificazione delle sostanze può essere effettuata in due modi:

- in base alle classificazioni armonizzate riportate nell'allegato VI del regolamento CLP, applicate da tutti i fabbricanti, gli importatori o gli utilizzatori a valle di tali sostanze e delle miscele contenenti tali sostanze [9];
- per autoclassificazione, come accade per le miscele, applicando comunque i criteri stabiliti dal regolamento CLP [10].

L'armonizzazione della classificazione e dell'etichettatura può essere proposta per le sostanze attualmente non incluse come voci nell'allegato VI al regolamento CLP o per quelle con una classificazione armonizzata esistente, che necessita di essere modificata sia per via della disponibilità di nuove informazioni, di nuovi sviluppi scientifici o tecnici, di modifiche dei criteri di classificazione, sia sulla base della rivalutazione dei dati esistenti. [9] Dal momento che la nuova classificazione non copre tutte le classi di pericolo in cui era inquadrata la sostanza secondo la vecchia DSP (frasi R e frasi S), in quanto i nuovi criteri di classificazione non consentono un totale passaggio diretto dalle vecchie alle nuove classi di pericolo, eventuali classi di rischio che ora non prevedono una categoria di pericolo, sono inserite nella colonna delle note presenti nella Tabella 3.1 dell'allegato VI del Regolamento CLP. Quando una sostanza figura nell'allegato VI, parte 3, sull'etichetta è utilizzata l'Indicazione di Pericolo corrispondente alla classificazione armonizzata, unitamente alle Indicazioni di Pericolo per ogni altra classificazione non armonizzata [10].

Le classi di pericolo individuate dal regolamento CLP sono di tre tipi, ovvero:

- pericolo fisico
- pericolo per la salute umana
- pericolo per l'ambiente

FISICI	PER LA SALUTE	PER L'AMBIENTE
Esplosivi	Tossicità acuta	Pericoloso per l'ambiente
Gas Infiammabili	Corrosione/irritazione pelle	acquatico
Aerosol Infiammabili	Gravi danni agli occhi/irritazione	Pericoloso per lo strato
Gas Comburenti	Sensibilizzazione respiratoria o cutanea	di ozono
Gas sotto pressione	Mutagenesi	
Liquidi infiammabili	Cancerogenicità	
Solidi infiammabili	Pericolo di aspirazione	
Sostanze e miscele autoreattive	Tossicità per la riproduzione	
Liquidi piroforici	Tossicità specifica di organo bersaglio	
Solidi piroforici		

Tabella 3.1 - I pericoli secondo il regolamento CLP.

Le “Indicazioni di pericolo” (Hazard Statement) o “frasi H” pertinenti (art. 21), che descrivono la natura e la gravità dei pericoli posti dalla sostanza o miscela, sono codificate tramite un codice alfanumerico univoco costituito dalla lettera H e da tre numeri, di cui il primo indica il tipo di pericolo:

- 2: pericolo fisico;
- 3: pericolo per la salute;
- 4: pericolo per l’ambiente.

Gli altri due numeri corrispondono alla numerazione sequenziale dei pericoli quali esplosività (codici da 200 a 210), infiammabilità (codici da 220 a 230), ecc.

Il regolamento CE n. 1272/2008 ha introdotto come novità anche i “Consigli di prudenza” (Precautionary Statement) o “frasi P”. Queste sinteticamente descrivono la misura o le misure raccomandate per ridurre al minimo o prevenire gli effetti nocivi dell'esposizione a una sostanza o miscela pericolosa conseguente al suo impiego o smaltimento [11].

3.1.2 ETICHETTATURA

Una sostanza o miscela contenuta in imballaggio deve essere etichettata in conformità al regolamento CLP, nei seguenti casi:

- se la sostanza o la miscela è classificata come pericolosa;
- se è una miscela contenente una o più sostanze classificate come pericolose in concentrazioni superiori a quelle a cui si fa riferimento all'allegato II, parte 2, del Regolamento CLP. Se la miscela non è classificata come pericolosa, in questo caso si applica l’etichettatura supplementare (*art.25, paragrafo 8 del CLP*).
- se si tratta di un articolo esplosivo di cui all'allegato I, parte 2.1 del CLP. [12]

Come riportato al Titolo III Capo I Articolo 17 del suddetto Regolamento, una sostanza o miscela classificata come pericolosa e contenuta in un imballaggio è provvista di un'etichetta in cui figurano gli elementi seguenti:

1. nome, indirizzo e numero di telefono del fornitore o dei fornitori;
2. quantità nominale della sostanza o miscela contenuta nel collo messo a disposizione;
3. identificatori di prodotto (nome e numeri);
4. eventuali pittogrammi di pericolo;
5. avvertenze, se ve ne sono;
6. indicazioni di pericolo, se ve ne sono;
7. eventuali consigli di prudenza;
8. informazioni supplementari, se necessarie.

Il termine utilizzato per identificare la sostanza o miscela è lo stesso che figura nella scheda di dati di sicurezza compilata a norma dell'articolo 31 del regolamento (CE) n. 1907/2006 («scheda di dati di sicurezza»), fatto salvo l'articolo 17, paragrafo 2, del presente regolamento.

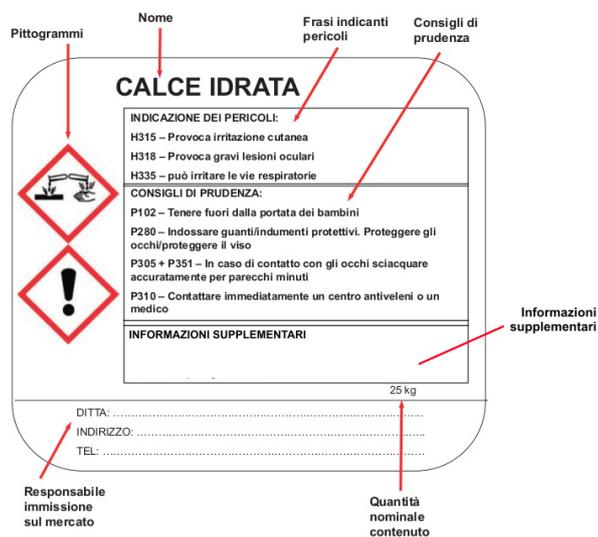


Figura 3.1 – Esempio di etichetta secondo il Regolamento CLP. [13]

In relazione alle classi di pericolo, sono stati introdotti dei nuovi pittogrammi che hanno sostituito i vecchi, passando da una forma quadrata su sfondo arancione a un rombo poggiante su uno spigolo con sfondo bianco contornato di rosso. Nello specifico sono state individuate 9 tipologie di pittogrammi, suddivise secondo lo schema riportato nell'immagine seguente [13].

Pericoli di Tipo Fisico Chimico				
				
Esplosivo	Gas sotto pressione	Infiammabile	Ossidante	Corrosivo
Pericoli per la Salute			Pericoli per l'Ambiente	
				
Tossico acuto	Gravi effetti per la salute	Effetti più lievi per la salute	Pericoloso per l'ambiente	

Tabella 3.2 – Le tipologie di pittogrammi secondo il Regolamento CLP.

3.2 REACH

Il Regolamento (CE) n.1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio approvato il 18 dicembre 2006, denominato regolamento "REACH" (acronimo di "*Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals*") e concernente la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche.

Il regolamento REACH ha i seguenti obiettivi:

- migliorare la conoscenza dei pericoli e dei rischi derivanti da prodotti chimici in modo da assicurare un elevato livello di protezione della salute umana e dell'ambiente;
- promuovere lo sviluppo di metodi alternativi a quelli che richiedono l'utilizzo di animali vertebrati per la valutazione dei pericoli delle sostanze;
- mantenere e rafforzare la competitività e le capacità innovative dell'industria chimica dell'UE.

Questo regolamento non riguarda esclusivamente le sostanze in quanto tali, ma anche quelle contenute nelle miscele e negli articoli, coinvolgendo pertanto nella sua applicazione non solo i produttori e gli importatori di sostanze chimiche, ma anche altri attori coinvolti nella catena di approvvigionamento, come gli utilizzatori a valle di sostanze chimiche per la fabbricazione di miscele o di articoli [14].

Il sistema di registrazione sistematica delle sostanze avviene attraverso l'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA), che raccoglie le informazioni sulle sostanze chimiche presenti sul mercato europeo e le rende accessibili al pubblico.

La registrazione di una sostanza consiste nella presentazione, da parte dei fabbricanti o degli importatori, di un dossier contenente le informazioni sulle proprietà fisico-chimiche, tossicologiche e ambientali della sostanza. Quando la fase di registrazione è conclusa viene rilasciato un codice di registrazione che verrà inserito anche nelle Schede Dati di Sicurezza (SDS). In assenza di registrazione, la sostanza non può essere fabbricata o importata o immessa sul mercato. Per tutte le sostanze commercializzate in Europa in quantità pari o superiore a 10 tonn/anno, insieme al fascicolo tecnico, è richiesto anche il Chemical Safety Report (CSR), che documenta il processo di CSA (Chemical Safety Assessment), ovvero il processo che identifica e descrive le condizioni con le quali la fabbricazione e l'uso di una sostanza è considerata sicura.

I passaggi del CSA sono riassunti nella mappa seguente:

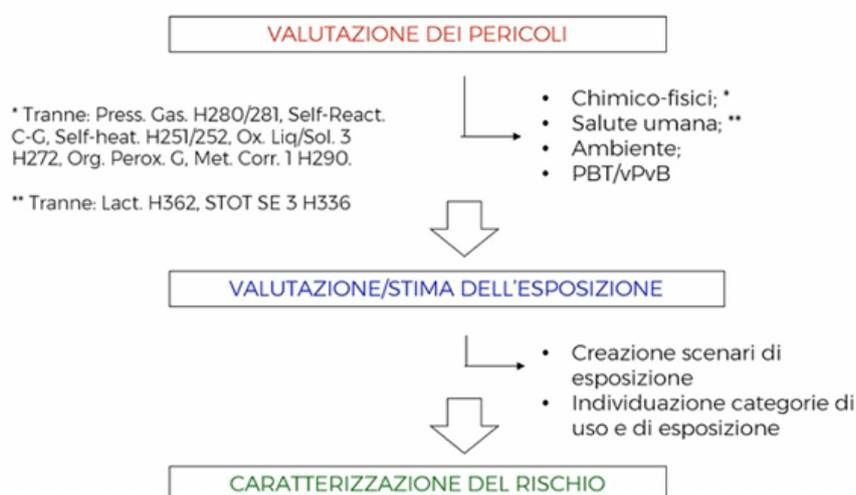


Figura 3.2 – Processo di valutazione della sicurezza chimica [15].

Se il risultato della valutazione dei pericoli porta a concludere che la sostanza non è classificabile come pericolosa, sia per la salute umana che per l'ambiente, o non è PBT persistente, bioaccumulabile e tossico (PBT) o molto persistente e molto bioaccumulabile (vPvB), il CSA è concluso senza intraprendere i successivi due approfondimenti (come sopra definiti). La classificazione di una sostanza diventa, quindi, un punto critico nel processo CSA in quanto determina la necessità o meno di eseguire una valutazione dell'esposizione e la caratterizzazione del rischio [3].

Se invece risulta doveroso procedere con una valutazione dell'esposizione, sarà necessario fare una stima quantitativa della dose/concentrazione a cui l'uomo e l'ambiente possono o sono già esposti. Gli strumenti di cui si avvale tale processo sono gli scenari di esposizione

(ES) e la stima dell'esposizione. Lo scenario di esposizione rappresenta un importante strumento di comunicazione lungo la catena di approvvigionamento della sostanza, ed è per questo motivo che la sua elaborazione deve seguire dei criteri armonizzati, come l'utilizzo di determinati descrittori d'uso (aggiornati nel 2015). Gli ES saranno poi inseriti nel CSR o come allegato o come inserto nelle SDS.

La CSR è effettuata per ogni scenario di esposizione e consiste in [16][9];

- un confronto tra l'esposizione di ogni popolazione umana di cui è noto che è o è probabile che sia esposta e i DNEL (derived no effect level) appropriati;
- un confronto delle concentrazioni ambientali previste in ogni settore ambientale e le PNEC (predicted no effect concentration);
- una valutazione della probabilità e della gravità di un evento che si produca a causa delle proprietà fisico-chimiche della sostanza.

Molto brevemente sono successivamente descritti i processi di autorizzazione e restrizione che si attuano con il Regolamento REACH:

- l'**autorizzazione** ha lo scopo di assicurare che i rischi derivanti dall'uso di quelle sostanze definite "estremamente preoccupanti" (SVHC, *Substances of Very High Concern*) siano adeguatamente controllati e che tali sostanze vengano progressivamente sostituite da sostanze o tecnologie alternative. Le sostanze incluse nell'Allegato XIV del regolamento REACH, per essere utilizzate, devono essere autorizzate. Si tratta di quelle sostanze classificate come cancerogene, mutagene, tossiche per la riproduzione, sostanze che interferiscono con il sistema endocrino, identificate come persistenti, bioaccumulabili e tossiche, e molto persistenti e molto bio-accumulabili.
- La **restrizione** può stabilire condizioni riguardanti la fabbricazione, l'immissione sul mercato o l'uso di sostanze che presentano rischi inaccettabili per l'uomo e per l'ambiente. La Commissione europea, con il coinvolgimento degli Stati membri, delibera l'inserimento nell'allegato XVII del REACH di specifiche restrizioni d'uso o il bando totale in ambito europeo per le sostanze ritenute pericolose [14].

3.2.1 SCHEDE DATI DI SICUREZZA

Le schede di dati di sicurezza SDS (Safety Data Sheet) rappresentano il documento tecnico più significativo ai fini informativi sulle sostanze chimiche e loro miscele, in quanto contengono le informazioni necessarie sulle loro proprietà fisico-chimiche, tossicologiche e di pericolo per l'ambiente [17].

Al Titolo IV del REACH “Informazioni all’interno della catena d’approvvigionamento” si possono trovare tutte le informazioni riguardanti l’SDS, dagli obblighi dei fabbricanti, importatori e utilizzatori a valle, alle istruzioni per una corretta compilazione (Allegato II). In seguito alle modifiche apportate dal CLP, che redige i criteri di classificazione delle sostanze e miscele, è stato necessario rinnovare i criteri di compilazione delle SDS. Attualmente, per la redazione delle SDS, si fa riferimento al Reg. 2020/878/UE che a partire dal 1° gennaio 2020, modifica gli allegati I, III e da VI a XII del regolamento (CE) n. 1907/2006 [18].

Le disposizioni per la redazione delle SDS sono presenti all’articolo 31 del Regolamento REACH e prevedono i seguenti 16 punti fondamentali:

1. Identificazione della sostanza/preparato e della società/impresa
2. Identificazione dei pericoli
3. Composizione/informazioni sugli ingredienti
4. Misure di primo soccorso
5. Misure antincendio
6. Misure in caso di rilascio accidentale
7. Manipolazione e immagazzinamento
8. Controllo dell'esposizione
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

In particolare, per l'identificazione dei pericoli, è importante la sezione 2, in quanto fornisce informazioni:

- sulla classificazione di pericolo della sostanza chimica. Ulteriori informazioni, come il testo completo delle dichiarazioni di pericolo, sono disponibili nella sezione 16;
- tutte le informazioni aggiuntive sui pericoli che non rientrano nella classificazione e, se pertinente, la spiegazione del perché la sostanza è PBT o vPvB.

Al fine di identificare e applicare le misure corrette per controllare in maniera adeguata il rischio legato alle sostanze chimiche presso il loro sito, è opportuno consultare anche la sezione 8, la quale fornisce:

- i limiti di esposizione per lavoratori, consumatori e ambiente. Sono compresi i limiti di esposizione professionali (OEL), i livelli derivati senza effetto (DNEL), le concentrazioni prevedibili prive di effetti (PNEC) applicabili ecc.;
- le misure per gestire i rischi e garantire l'uso sicuro della sostanza chimica, che comprendono sia i controlli tecnici che le misure di protezione individuale.

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]

Skin Irrit. 2 (H315: Causes skin irritation.)
Eye Irrit. 2 (H319: Causes serious eye irritation)
Aquatic Chronic 3 (H412: Harmful to aquatic life with long lasting effects)

2.2: Label elements

Labelling according to Regulation (EC) No 1272/2008 [CLP]

Hazard pictograms: GHS07: Exclamation mark



Signal word: DANGER

Hazard statements:

H315: Causes skin irritation.
H319: Causes serious eye irritation.
H412: Harmful to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statements:

P273: Avoid release to the environment.
P280: Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.
P305+P351+P338: IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
P337+P313: If eye irritation persists: Get medical advice/attention.

Supplemental Hazard information (EU): Not applicable

2.3 Other hazards

Processing vapours can irritate the respiratory tracts, skin and eyes.

Figura 3.3 - Esempio sezione 2 di una SDS, secondo le linea guida dell'ECHA [9].

Al comma 2 dell'articolo 31 del Regolamento REACH, si afferma che: *“Ogni attore della catena d'approvvigionamento che ha l'obbligo, in forza degli articoli 14 o 37, di effettuare una valutazione della sicurezza chimica per una sostanza, si accerta che le informazioni contenute nella scheda di dati di sicurezza siano coerenti con quelle contenute in tale valutazione”*. Ciò significa che l'utilizzatore della sostanza deve verificare che il proprio uso della sostanza rispetti le misure sulla gestione del rischio indicate nello scenario di esposizione. In caso contrario deve riferirlo al fornitore e risolvere il problema accollandosi l'onere della valutazione del rischio (definendo un proprio CSR) o prevedere che il fornitore inserisca le sue specifiche d'uso nella relazione sulla sicurezza chimica [3].

3.3 VALORI LIMITE DI ESPOSIZIONE PROFESSIONALE E VALORI LIMITE BIOLOGICI

I valori limite di esposizione professionale (VLEP) e i valori limite biologici sono dei parametri di riferimento specifici, applicabili per la valutazione dei rischi dell'esposizione ad agenti chimici sui luoghi di lavoro.

Il D.Lgs. 81/08 li definisce al Titolo IX Capo I Articolo 222:

- 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'allegato XXXVIII.
- 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'allegato XXXIX;

Ad oggi, il monitoraggio biologico è previsto dal D.Lgs. 81/08 solamente per il piombo e i suoi composti ionici. Tuttavia, si ritiene che debba estendersi anche per tutti quegli agenti chimici per i quali enti internazionali riconosciuti abbiano fissato dei valori limite biologici (es. i BEI dell'ACGIH, i BAT del DFG), riferimenti peraltro correntemente utilizzati nella attuale pratica di medicina del lavoro ed indispensabili per una valutazione del rischio individuale e/o di gruppo. Si ritiene che in presenza di VLB il monitoraggio biologico debba necessariamente entrare nel processo di valutazione del rischio [3].

N.CE ⁽¹⁾	CAS ⁽²⁾	NOME DELL'AGENTE CHIMICO	VALORI LIMITE				NOTAZIONE ⁽³⁾
			8 ore ⁽⁴⁾		Breve Termine ⁽⁵⁾		
			mg/m ³ ₍₆₎	ppm ₍₇₎	mg/m ³ ₍₆₎	ppm ₍₇₎	
252-104-2	34590-94-8	1-(3-methoxypropoxy)propan-1-ol	308	50	-	-	Cute
208-394-8	526-73-8	1-2-3-Trimetilbenzene	100	20	-	-	-
204-428-0	120-82-1	1-2-4-Triclorobenzene	15,1	2	37,8	5	Cute
202-436-9	95-63-6	1-2-4-Trimetilbenzene	100	20	-	-	-
204-661-8	123-91-1	1-4 Diossano	73	20	-	-	Cute

Tabella 3.3 - Estratto dell'allegato XXXVIII del D.Lgs. 81/08.

Il valore limite, sia esso di esposizione o biologico, ha lo scopo di garantire il contenimento del danno per la popolazione lavorativa esposta (esclusi soggetti con ipersensibilità e particolari situazioni), ricordando sempre che la certezza di assenza di danno nella totalità della popolazione è data solamente dall'assenza dell'agente chimico.

Come citato dalla Guida Pratica della Direttiva Agenti Chimici 98/24/CE *“Tutti gli Stati membri dell’UE devono disporre di un proprio elenco nazionale di limiti di esposizione e di limiti biologici, secondo le disposizioni della direttiva 98/24/CE. I valori limite da utilizzare in ogni paese, per la valutazione dei rischi, sono quelli che figurano in tale elenco, che saranno applicati in base alla loro natura. È bene ricordare che, secondo la legislazione comunitaria (98/24/CE), qualsiasi sostanza che presenti un valore limite di esposizione deve essere considerata come sostanza pericolosa. È questo il caso di certe particelle di materiali insolubili non classificabili come pericolosi per la salute. Lo stesso accade con sostanze prodotte per decomposizione o dal trattamento termico di taluni materiali, per esempio, determinate plastiche, alcuni metalli (saldatura e altre applicazioni), catrame di carbone ecc.”*.

La determinazione dei VLEP è conseguente alla pubblicazione delle direttive sugli Occupational Exposure Limit Values (OELVS) europei. Per la valutazione dell'esposizione dei lavoratori è spesso necessario un confronto con i più importanti enti scientifici o governativi mondiali che raccomandano valori limite di esposizione per un ampio numero di sostanze. L'ECHA e il suo comitato per la valutazione dei rischi (RAC), ad esempio, sostengono la direzione generale della Commissione europea per l'Occupazione, gli affari sociali e l'inclusione (DG EMPL) fornendo pareri scientifici in materia di limiti di esposizione professionale. Altri enti europei/internazionali che è possibile consultare sono:

- ACGIH
- NIOSH
- DFG

Annualmente l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) propone ed aggiorna per numerose sostanze una lista di Valori limite di soglia (Threshold Limit Values, TLV), come ausilio per la valutazione delle esposizioni alle sostanze chimiche negli ambienti di lavoro ma non come utilizzo quale standard di legge [9]. Essa propone tre diverse tipologie di limite:

- TLV-TWA: concentrazione media ponderata nel tempo (calcolata su una giornata lavorativa convenzionale di otto ore o su 40 ore lavorative settimanali) alla quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possano essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi.
- TLV-STEL: concentrazione alla quale si ritiene che i lavoratori possano essere esposti continuativamente per breve periodo di tempo senza che insorgano irritazione, danno cronico o irreversibile al tessuto e riduzione dello stato di vigilanza.
- TLV-C: concentrazione che non deve essere superata durante qualsiasi momento della esposizione lavorativa.

I TLV, soprattutto per il gran numero di composti valutati ed il loro continuo aggiornamento da parte dell'ACGIH, sono comunemente riconosciuti a livello internazionale ai fini del processo della valutazione dei rischi [19]. A titolo informativo si riporta che nel REACH (rif. par. 3.1.1), sono state definite delle metodologie di calcolo di un valore soglia anche per gli agenti cancerogeni, i cosiddetti DMEL (Derived Minimum Effect Level). Essi sono ricavabili, nel caso siano disponibili un adeguato numero di dati di evidente effetto sull'uomo o gli animali, tramite due procedure definite come approccio "Large Assessment Factor" [3].

3.4 RACCOMANDAZIONI DELLA COMMISSIONE EUROPEA E ALTRE FONTI

Si tratta di raccomandazioni espresse ai sensi del regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio, del 23 marzo 1993, in materia di valutazione e controllo dei rischi presentati dalle sostanze esistenti e si riferiscono alle sostanze scelte come prioritarie ai fini della valutazione. Queste raccomandazioni sono state pubblicate nella Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, serie L, e devono essere riportate nelle tabelle di dati di sicurezza di questi prodotti e nelle successive versioni.

In ogni caso, è possibile ottenere le informazioni di interesse da altre fonti, come quelle indicate di seguito [20]:

- normativa esistente in materia di trasporto di merci pericolose su strada (ADR), per ferrovia (RID), per via aerea (ICAO-TI) e per via marittima (codice IMDG) o fluviale (ADN);
- monografie e schede informative di sostanze chimiche elaborate da diversi organismi, in base alle informazioni scientifiche e tecniche esistenti, come ad esempio, le schede internazionali di sicurezza chimica, preparate sotto gli auspici di ONU, OIL, e OMS, con la collaborazione della Commissione europea, nelle quali, accanto ad altri dati rilevanti per la prevenzione dei rischi, sono raccolte informazioni relative alla tossicità della sostanza e ai limiti di concentrazione tollerabili;
- banche dati cui si può accedere tramite CD-Rom o connessione *online*;
- banche dati bibliografiche, nelle quali sono raccolti riassunti degli articoli pubblicati su riviste specializzate.

4. VALUTAZIONE DEL RISCHIO

Come precedentemente descritto, il datore di lavoro si fa carico di individuare gli agenti chimici pericolosi sul luogo di lavoro e, ove non fosse possibile eliminarli o sostituirli, è suo obbligo comprendere l'entità del rischio generato per i lavoratori. Dunque, una volta individuati i pericoli derivanti da una sostanza/miscela (*rif. cap. 3*), eseguita la valutazione preliminare dei rischi (art. 223 D.Lgs. 81/08) e compreso che sia impossibile definire il rischio come basso per la sicurezza e irrilevante per la salute tramite un'opportuna giustificazione, procederà con una valutazione del rischio approfondita. Tale valutazione può essere compiuta a livelli diversi di approfondimento, riassunti nella *tabella 4.1*.

	Valutazioni semplificate	Valutazioni complesse
Rischi da esposizione	MoVaRisCh Inforisch Cheope Archimede INRS	Misurazioni ambientali secondo la norma UNI EN 689:2019
Rischi da incidente	Check - list Algoritmo all. II Guida EU INRS	HAZOP Alberi dei guasti Alberi degli eventi

Tabella 4.1- Possibili strumenti per la valutazione del rischio [15].

A seconda della loro natura le sostanze/preparati chimici possono dar luogo a:

- rischi per la sicurezza o rischi infortunistici: incendio, esplosione, contatto con sostanze corrosive, ecc;
- rischi per la salute o rischi igienico-ambientali: esposizione a sostanze/preparati tossici o nocivi, irritanti.

Questi ultimi si hanno quando, sia per cause accidentali (perdita, anomalie impiantistiche, incendi, sversamenti, reazioni anomale, ecc) sia per peculiarità dell'attività lavorativa, vi è un'interazione tra le sostanze/preparati e il personale addetto.

Il rischio è determinato, oltre dalle proprietà della sostanza/miscela presa in considerazione, da:

- livello e durata dell'esposizione;
- dose assorbita;
- caratteristiche dei soggetti esposti (sesso, età, presenza di patologie, ecc).

Le sostanze/preparati presenti come inquinanti ambientali in ambienti di lavoro si presentano sotto forma di:

- aerosol: particelle solide e/o liquide disperse in un mezzo gassoso; possono presentarsi come:
 - o polveri: sia di natura organica che inorganica generate da azioni meccaniche, come per esempio toner, silice, amianto (fibre), farina, pesticidi, ecc;
 - o fumi: particelle fini prodotte da materiali solidi per evaporazione, condensazione e reazioni molecolari in fase gassosa, come per esempio il piombo per riscaldamento produce vapore che condensando in aria forma particelle metalliche che si ossidano (ossido di piombo);
 - o nebbie: particelle liquide prodotte dalla condensazione di vapori, reazioni chimiche o atomizzazione di liquidi, come per esempio nebbie di oli minerali prodotte durante il funzionamento di pompe;
- aeriformi: sono costituiti da gas e vapori, come per esempio CO, O₃, ossidi di azoto e zolfo, vapori di benzina, di alcol etilico, ecc.

Si distinguono tre forme di intossicazione:

- acuta: esposizione di breve durata a forti concentrazioni con assorbimento rapido del tossico con effetti immediati;
- sub-acuta: esposizioni per un periodo di più giorni o settimane prima che appaiano i primi effetti;
- cronica: esposizione frequenti e prolungate nel tempo. Gli effetti sono tardivi (fino anche a diverse decine di anni).

L'azione delle sostanze e preparati tossici e nocivi può essere:

- locale: se agisce unicamente intorno al punto di contatto (pelle, occhi, vie respiratorie, ecc.);
- sistematica: se l'azione si manifesta in punti lontani dal contatto.

Qui di seguito sono riportati i rischi derivanti dalla presenza di agenti chimici e i loro rispettivi fattori di rischio.

RISCHIO	FATTORI DI RISCHIO
Rischi di incendio e/o esplosione	Stato fisico (gas, vapore, polvere fina ecc.) Pressione/temperatura Infiammabilità dell'agente chimico pericoloso Potenza calorifica dei materiali Concentrazione ambientale (limiti di infiammabilità) Fonti di accensione (fumare, operazioni con fiamme, attrezzi, calzature, cariche elettrostatiche, reazioni chimiche esotermiche)
Rischi dovuti a reazioni chimiche pericolose	Reattività e instabilità chimica degli agenti chimici pericolosi Sistemi di refrigerazione insufficienti Sistema di controllo delle variabili chiave della reazione poco affidabile (regolazione di pressione, temperatura e portata)
Rischi dovuti all'inalazione dell'agente	Tossicità dell'agente chimico pericoloso Concentrazione ambientale Tempo di esposizione Lavoratori particolarmente sensibili
Rischi dovuti all'assorbimento attraverso la pelle	Localizzazione ed estensione del contatto con la pelle Tossicità dell'agente chimico pericoloso per via dermica Durata e frequenza del contatto Lavoratori particolarmente sensibili
Rischi per via parentale	Tossicità dell'agente chimico pericoloso Deterioramento della pelle Lavoratori particolarmente sensibili Tossicità dell'agente chimico pericoloso
Rischi dovuti all'ingestione	Abitudini igieniche personali Possibilità di mangiare, bere o fumare sui luoghi di lavoro Lavoratori particolarmente sensibili
Rischi dovuti al contatto con pelle e occhi	Gestione errata dei dispositivi di protezione individuale DPI Procedura di lavoro inadeguata Sistema di travaso errato
Rischi chimici derivanti da impianti	Corrosione di materiali e impianti Assenza di mezzi per il controllo di perdite e fuoriuscite accidentali Assenza di manutenzione preventiva

Tabella 4.2 – Rischi derivanti dalla presenza di agenti chimici pericoli [2].

4.1 VALUTAZIONI SEMPLIFICATE

Le metodologie semplificate possono essere molto d'aiuto (soprattutto per le piccole e medie imprese) per effettuare la valutazione iniziale del rischio e determinare se è necessario attuare misure di controllo. Non è sottinteso il fatto che tali metodologie sostituiscano le valutazioni dettagliate, in quanto potrebbero essere utilizzate come prima analisi della situazione. È dunque possibile avvalersi di valutazioni semplificate, quando si possono ragionevolmente escludere conseguenze catastrofiche dell'incidente considerato. In genere, esse non hanno lo scopo di calcolare il valore assoluto del rischio, ma, per maggiore semplicità, consentono di ottenere solo una conoscenza approssimata dell'entità di esso, che spesso è sufficiente per definire una gerarchia dei rischi e, di conseguenza, stabilire le priorità dell'azione preventiva [21][2]. Esse si basano su relazioni matematiche o su modelli grafici denominati algoritmi, che attribuiscono indici semiquantitativi ad alcune variabili, ottenendo la classificazione del rischio.

Le variabili generalmente considerate dalle diverse metodologie sono:

- pericolosità intrinseca degli agenti chimici;
- frequenza/tempo di esposizione;
- quantità di agente chimico utilizzato o presente;
- volatilità o polverulenza dell'agente chimico;
- modo d'uso;
- tipo di controllo.

Uno dei modelli più utilizzati per quanto riguarda il rischio per la salute è MoVaRisCh, letteralmente **M**odello di **V**alutazione del **R**ischio da agenti **C**himici.

4.2 VALUTAZIONI COMPLESSE

Quando le conseguenze della materializzazione del rischio possono rivelarsi molto gravi o quando non è possibile terminare la valutazione con un'adeguata giustificazione, si procede con una valutazione approfondita. Come citato dall'articolo 225 del D.Lgs. 81/08: *“Salvo che possa dimostrare con altri mezzi il conseguimento di un adeguato livello di prevenzione e di protezione, il datore di lavoro, periodicamente ed ogni qualvolta sono modificate le condizioni che possono influire sull'esposizione, provvede ad effettuare la misurazione degli agenti che possono presentare un rischio per la salute, con metodiche standardizzate di cui è riportato un elenco meramente indicativo nell'allegato XLI o in loro assenza, con*

metodiche appropriate e con particolare riferimento ai valori limite di esposizione professionale e per periodi rappresentativi dell'esposizione in termini spazio temporali".

Le metodiche a cui l'allegato XLI fa riferimento sono le seguenti:

UNI EN 481:1994	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.
UNI EN 482:1998	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misurazione degli agenti chimici.
UNI EN 689:1997	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione.
UNI EN 838:1998	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Campionatori diffusivi per la determinazione di gas e vapori. Requisiti e metodi di prova.
UNI EN 1076:1999	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Tubi di assorbimento mediante pompaggio per la determinazione di gas e vapori. Requisiti e metodi di prova.
UNI EN 1231:1999	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Sistemi di misurazione di breve durata con tubo di rivelazione. Requisiti e metodi di prova.
UNI EN 1232:1999	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Pompe per il campionamento personale di agenti chimici. Requisiti e metodi di prova.
UNI EN 1540:2001	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Terminologia.
UNI EN 12919:2001	Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Pompe per il campionamento di agenti chimici con portate maggiori di 5 l/min. Requisiti e metodi di prova.

Tabella 4.3 – Estratto dell'allegato XLI D.Lgs. 81/08.

UNI EN 482:2021 [22], entra in vigore il 15 aprile 2021 sostituendo UNI EN 482:1998, fornendo i requisiti di base per soddisfare le procedure di misurazione nel processo di valutazione quantitativa dell'esposizione nei luoghi di lavoro, come richiesto dalla Direttiva Agenti Chimici 98/24/EC. Tali requisiti si applicano a tutti i livelli delle procedure di misura indipendentemente dallo stato fisico dell'agente chimico (gas, vapore, particelle aeriforme), dalla procedura di misura con campionamento e metodo analitico separato, o da strumenti con lettura diretta. Standard europei e standard internazionali specifici sono stati preparati per diversi tipi di procedure di misurazione e dispositivi di misurazione.

4.2.1 CAMPIONAMENTO E MISURA DEL PARTICOLATO AERODISPERSO

Per quanto riguarda il particolato aerodisperso, l'aria ambiente viene aspirata attraverso un ingresso ben definito ed un selettore aerodinamico di particelle in modo che le polveri siano suddivise in frazioni predefinite che si depositano su un substrato di raccolta, il quale può essere un filtro, una superficie impattante, o una loro combinazione; l'analisi può essere di tipo ponderale (aspecifica) o specifica con idonea strumentazione analitica. Il diametro aerodinamico delle particelle costituisce la variabile fondamentale che determina il comportamento delle particelle nell'aria, la deposizione nelle varie regioni dell'albero respiratorio, la necessità di campionamento con selezione dimensionale specifica, la definizione della composizione chimica e i riflessi tossicologici [3].

4.2.2 CAMPIONAMENTO E MISURA DI GAS E VAPORI

Il campionamento delle sostanze aerodisperse può avvenire con due modalità diverse:

- attiva: attraverso una pompa l'aria viene direzionata verso un substrato di captazione. La pompa permette di regolare l'aspirazione del flusso d'aria in modo da operare con portata costante e regolare il campionamento in base alla durata o al volume aspirato [23]. Tale campionamento è applicabile a gas, vapori e particolati;
- passiva: gli inalati vengono raccolti da un substrato assorbente per diffusione, in funzione di un gradiente di concentrazione (nel rispetto della legge di Fick), secondo un periodo di tempo ben definito. Al termine del campionamento gli agenti chimici vengono desorbiti mediante solvente o per via termica e quantificati mediante idonea procedura. Tali metodologie sono applicabili a gas e vapori, organici ed inorganici.

Per il campionamento di gas e vapori possono essere impiegati anche i canister. Il canister consiste in una bombola ottenuta per monofusione, che viene posta sottovuoto e poi riempita con l'aria ambiente. Segue poi la fase di quantificazione, con o senza preconcentrazione, nonostante non sia comodo da utilizzare in ambienti di lavoro, il canister è stato impiegato da più ricercatori per campionamenti dell'aria esterna.

Alternativi a questi sono i sistemi che campionano selettivamente gli inquinanti, concentrandoli su un materiale solido (substrato) contenuto in una fiala di vetro, di quarzo o di acciaio. I substrati solidi utilizzati sono adsorbenti di tipo fisico o chimico: si definisce adsorbimento fisico quello che avviene per interazione intermolecolare (forze di Van der Waals ed analoghe) tra inquinante e adsorbente; si definisce invece adsorbimento chimico quello che avviene quando tra adsorbente e adsorbito si ha una reazione chimica con formazione di un derivato. I principali substrati impiegati sono riportati di seguito:

- fiale adsorbenti con carbone attivo. Un substrato poroso in grado di adsorbire la quasi totalità dei solventi industriali è il carbone attivo, un carbone vegetale abitualmente di cocco, opportunamente trattato, che viene finemente suddiviso per massimizzare la superficie adsorbente. In fase analitica, gli analiti vengono desorbiti con un solvente apolare in grado di saturare i siti attivi del carbone provocando il rilascio delle molecole adsorbite; la soluzione è poi direttamente analizzabile mediante gascromatografica ad alta risoluzione (HRGC) abbinata a rivelatori più o meno specifici e sensibili quali Ionizzazione di Fiamma (FID),

Cattura di Elettroni (ECD), per sostanze azotate o fosforate (NPD), Spettrometria di Massa (MS);

- setacci molecolari di carbone. Si ottengono per pirolisi di un precursore polimerico e sono denominati carbon molecular sieves di cui fanno parte i Carbosieve, i Carboxen e gli Anasorb. Si usano per campionare molecole basso bollenti anche molto piccole (ad es. i freon). Questi substrati sono altamente resistenti all'umidità, permettono il termodesorbimento delle sostanze campionate e sono indicati in numerosi metodi ufficiali per VOCs: metiletilchetone, vinilacetato, acetone, cloruro di metilene;
- substrati formati da polimeri porosi. Fanno parte di questa categoria l'amberlite XAD 2, i Tenax (polimeri del 2,6 - difenilene ossido), i Tenax abbinati ai Carbon molecular sieves, i Chromosorb (polimeri dello stirene-divinilbenzene). Tali sistemi, che generalmente risentono poco dell'umidità, sono impiegati per una varietà ampia di composti;
- gel di silice. È utilizzato per campionare solventi polari quali il metiletilchetone e gli acidi inorganici;
- substrati per adsorbimento chimico. Supporti solidi o filtri rivestiti di un reagente. Solitamente gel di silice, Fluorisil o Amberlite impregnati di reattivi specifici in grado di derivatizzare il composto d'interesse e "stabilizzarlo" ai fini della successiva analisi strumentale. Si utilizzano per il campionamento di composti carbonilici (aldeidi e chetoni), isocianati (MDI, TDI, HDI) e molecole ad elevata reattività quali catalizzatori ed iniziatori di polimerizzazione. Durante il campionamento si forma in situ, in seguito a reazione tra un gruppo funzionale dell'analita ed il reattivo presente sul supporto, un derivato stabile che rende più facile la successiva analisi cromatografica (HRGC o HPLC) dopo estrazione con idoneo solvente.

5. NORMA UNI EN 689:2019

La EN 689 è una delle metodiche standardizzate per la misurazione degli agenti chimici contenute nell'allegato XLI del D.Lgs. 81/08 – Titolo IX art.225 c.2. (rif. par.4.2).

Entrata in vigore il 12 luglio 2018, ritirata un anno dopo e sostituita con la versione del 2019 (la quale differisce per poche definizioni e qualche termine sostituito), EN 689 fornisce indicazioni riguardo la “Misura dell’esposizione per inalazione degli agenti chimici. Strategia per la verifica della conformità coi valori limite di esposizione occupazionale”. Definendo i processi e i prodotti che influenzano l'esposizione ed affermando che *“diverse condizioni di lavoro possono corrispondere a diversi tassi di generazione, possono coinvolgere una varietà di agenti chimici e possono quindi presentare condizioni di esposizione specifiche. L'esposizione può essere influenzata dalla distanza dei lavoratori esposti dalle fonti di emissione: e anche parametri come intensità di emissione, ventilazione, condizioni climatiche, variazioni stagionali e controlli applicati possono avere un'influenza molto marcata. Le variabili spaziali e temporali delle condizioni di esposizione sono ulteriormente migliorate dalle pratiche e dalle attività stesse dei lavoratori”*, la norma si pone l’obiettivo di fornire una strategia che possa superare il problema della variabilità, utilizzando un numero esiguo di misurazioni che possa comunque fornire un dato che, con un adeguato livello di sicurezza, tuteli i lavoratori dal rischio da esposizione ad agente chimici [24].

La presente norma surroga quella che fu la UNI EN 689:1997, apportando delle modifiche importanti in materia. La prima differenza la si può notare dalla flow chart che entrambe le norme riportano per definire le procedure operative. Il procedimento per giungere alla conformità o non conformità dei risultati è notevolmente cambiato, specificando che in questa norma europea per conformità si intende che l’esposizione media ponderata sul posto di lavoro dei lavoratori è inferiore al pertinente OELV, con il proprio periodo di riferimento.

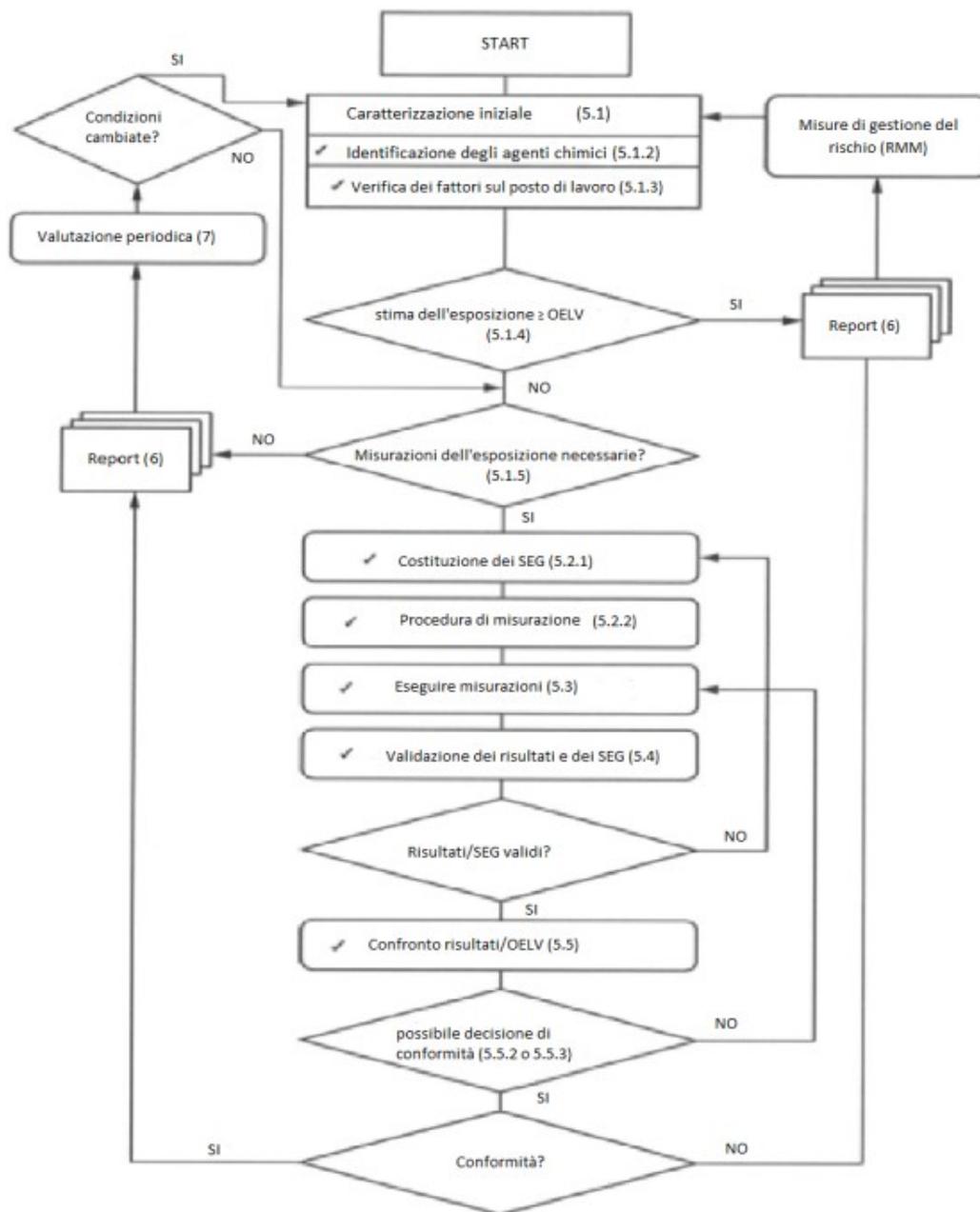


Figura 5.2 – Procedimento per giungere alla conformità estratto da UNI EN 689:2019.

La nuova norma è molto più specifica, e richiede un numero maggiore di campionamenti, con tutto ciò che comporta tale modifica, sia dal punto di vista delle tempistiche sia dal punto di vista economico [25].

UNI EN 689:1997 proponeva la seguente tabella da utilizzare come guida per decidere il numero minimo di campioni per turno, in relazione alla durata del campionamento.

Durata del campionamento	Numero minimo di campioni per turno
10 s	30
1 min.	20
5 min.	12
15 min.	4
30 min.	3
1 h	2
≥ 2 h	1

Tabella 5.1 - Campionamenti da effettuare durante il turno di lavoro secondo UNI EN 689:1997.

Lo schema dei tempi si basa sul presupposto che il 25% circa della durata di esposizione sia campionato, purché il tempo di lavoro non preveda consistenti cambiamenti di esposizione. Con tempi molto brevi questo non è attuabile e si raggiunge una stabilità statistica con le quantità sopra riportate [26].

Un'ulteriore novità la si può trovare nella modalità di trattamento dei dati inferiori al LOQ, ovvero quella concentrazione di analita al di sotto della quale, esso è determinabile (quantificabile) con una precisione troppo bassa, per cui i risultati sarebbero troppo imprecisi. La nuova norma specifica, all'allegato H "Esposizione minore del limite di quantificazione", che i risultati inferiori al LOQ non debbano essere rimossi né tanto meno essere sostituiti con un valore fisso pari a $LOQ/2$ che potrebbe sovrastimare la media (GM o AM) o sovrastimare la deviazione standard (GSD o SD). I dati possono essere trattati tramite metodo grafico, metodo di calcolo o tramite l'utilizzo di software gratuiti quali BWStat, HYGINIST, Altrex, NDExpo, IH Data Analyst.

5.1 PROCEDIMENTO

Seguendo la flow chart prima riportata (*figura 5.2.*), come primo passo, si procede alla caratterizzazione di base che si articola in tre fasi:

- l'identificazione degli agenti chimici utilizzati (*rif.cap3*);
- revisione delle procedure lavorative: organizzazione del lavoro, processi, tecniche, precauzioni, pulizia, fonti di emissione, carico di lavoro, comportamento dei lavoratori ecc.;
- stima dell'esposizione tramite misurazioni precedenti, modellizzazione, misurazioni in impianti comparabili.

L'allegato A "Valutazione dell'esposizione" fornisce informazioni su quando sono consigliabili le misurazioni o se possono essere utilizzati altri approcci di valutazione in relazione alle diverse situazioni di lavoro.

SITUAZIONE DEL LUOGO DI LAVORO	Misurazione dell'esposizione	Misurazione del caso peggiore	Misurazione dei parametri tecnici	Calcolo dell'esposizione	Confronto con altri luoghi di lavoro	Approcci basati sul control-banding	Guida alle buone pratiche
A.2. Condizioni costanti	X	X	X	X	X	X	X
A.3. Esposizione breve con condizioni costanti	X	X	X	X	X	X	X
A.4. Esposizione occasionale	X	X	X	X	X	X	X
A.5. Postazione fissa con esposizione irregolare	X	X	X	X	X	X	X
A.6. Postazione mobile con esp. Irregolare	X	X	-	X	X	X	X
A.7. imprevedibile	X	-	-	-	X	-	X
A.8. All'aperto	X	X	X	X	X	-	X
A.9. Sotteraneo	X	X	X	X	X	-	X

Tabella 5.2 – *Panoramica di approcci alla valutazione dell'esposizione in situazioni di luoghi di lavoro differenti.*

Le decisioni della caratterizzazione di base possono portare a tre diverse decisioni:

- conformità: esposizione molto inferiore all'OELV, dunque il valutatore deciderà se procedere o meno con le misurazioni. In caso queste non siano necessarie, si procede con la rivalutazione periodica;
- non conformità: esposizione superiore all'OELV, dunque il valutatore consiglierà un programma per ridurre l'esposizione tramite misure di gestione del rischio, per poi effettuare delle misurazioni per verificare la conformità;
- informazioni insufficienti: il valutatore sviluppa un piano di campionamento.

Si ricorda che, secondo l'allegato B "Valori limite di esposizione professionale per i test di conformità", un OELV è definito come limite o media ponderata nel tempo della concentrazione di un agente chimico nell'aria all'interno della zona di respirazione di un lavoratore in relazione a un determinato periodo di riferimento. Questo è di solito 8 h per misurazioni a lungo termine e 15 min per misurazioni a breve termine.

A seconda dell'obiettivo della valutazione, un valutatore deve stabilire quale dei seguenti, a breve o a lungo termine, OELVS dovrebbe essere utilizzato per verificarne la conformità:

- limiti legali di esposizione professionale, ad esempio:
 - valori limite europei di esposizione professionale vincolanti;
 - Valori limite nazionali di esposizione professionale vincolanti.
- raccomandazione di comitati scientifici, ad es.:
 - OELVS indicativi;
 - concentrazioni massime ammissibili;
 - limiti di esposizione raccomandati;
 - valori limite di soglia.
- valore dei limiti di esposizione fornito dal fornitore:
 - livelli derivati senza effetto o livello derivato con effetto minimo per la via di inalazione.
- valori limite tecnici derivati o concentrazione correlata al rischio;
- valore limite basato sul rischio:
 - concentrazione relativa al rischio accettabile o tollerabile;
 - concentrazione del rischio tecnico.
- valori di azione;
- valori limite interni.

Tutte le informazioni reperite da questo primo processo saranno utilizzate anche per la definizione dei SEGS, ovvero Gruppo di Esposizione Simili, introdotti per ridurre il numero di misurazioni dell'esposizione e quindi il costo della valutazione. È definito dalla presente norma al paragrafo 3 "Termini e definizioni e abbreviazioni" come "*gruppo di lavoratori aventi lo stesso profilo di esposizione generale per gli agenti chimici oggetto di studio a causa della somiglianza e della frequenza delle attività svolte, dei materiali e dei processi con cui lavorano e della somiglianza del modo in cui svolgono le attività*". Laddove le misurazioni dell'esposizione su alcuni lavoratori del SEG risultino conformi agli OELV, allora si considera che ciò sia così per tutti gli individui che vi appartengono, facendo ben attenzione che il SEG soddisfi la definizione precedentemente citata.

Una volta definiti i SEG è possibile procedere specificando le procedure di misurazione, le quali devono essere conformi alla norma EN 482:2021, indicando, se ciò non fosse fattibile, i motivi nel rapporto. Per una più corretta misurazione è consigliato utilizzare dispositivi

di campionamento personale fissati sugli indumenti dei lavoratori, in quanto il campionamento statico è generalmente meno rappresentativo.

La durata del campionamento è un fattore importante che può influenzare la rappresentatività delle misurazioni. Ha le seguenti caratteristiche:

- Dovrebbe essere più vicina possibile al periodo di riferimento dell'OELV, volendo determinare l'esposizione media per il periodo di riferimento.
- Può superare il periodo di riferimento dell'OELV se necessario per ottenere misurazioni valide e rappresentative, in caso di turni di lavoro prolungati.
- Se inferiore al periodo di riferimento dell'OELV, il tempo non campionato deve essere valutato attentamente, per evitare di tralasciare cambiamenti di esposizione che non possono essere significativi.

Per decidere la durata del campionamento il valutatore dovrà tenere conto di tutti i fattori sul posto di lavoro. Per una scelta adeguata la norma riporta varie casistiche all'allegato D "Profilo di esposizione e durata del campionamento", i cui principali casi sono riassunti nella *tabella 5.3*. Altri casi descritti sono, ad esempio, scenari multipli durante l'intero turno, scenari singoli ripetuti n volte, compiti di durata superiore al periodo di riferimento.

	Durata esposizione	
	8 ore (intero turno)	Meno di 2 ore
Fattori costanti	Campiono minimo 2 ore o per più di un periodo (1h+1h)	Campiono per l'intero periodo di esposizione
Fattori non costanti	Campiono per tutto il turno o per il periodo totale di esposizione assumendo che l'esposizione per il resto del turno sia zero (ad esempio se il lavoratore lascia il posto di lavoro) più vicino possibile alla durata del turno	Campiono per l'intero periodo di esposizione

Tabella 5.3 – Calcolo della durata dell'esposizione secondo UNI EN 689:2019.

Sia il tempo sia i lavoratori scelti per la misura dell'esposizione devono essere selezionati in modo che le misure siano rappresentative; quindi, potrebbe essere necessario effettuare le misure in tempi diversi, tenendo conto anche di episodi durante i quali le esposizioni potrebbero cambiare (ad esempio cicli notte e giorno, variazioni stagionali).

Prima di verificare la conformità con gli OELV, il valutatore deve procedere con la validazione dei risultati dei SEGS. Dopo aver eseguito almeno sei misurazioni, si verifica che la distribuzione dei dati sia log-normale tramite l'analisi del grafico della probabilità logaritmica, di cui la norma fornisce una guida all'allegato E "Controllo della distribuzione delle misurazioni dell'esposizione e identificazione dell'esposizione eccezionale all'interno del SEG".

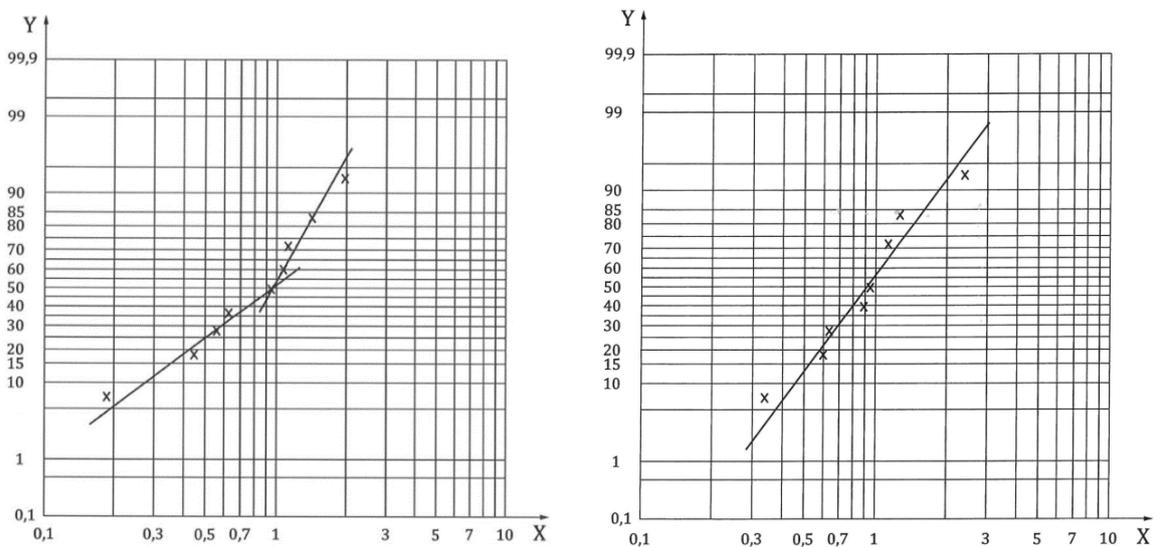


Figura 5.3 - Valutazione SEG errato (a sinistra) ed esempio di distribuzione lognormale (a destra).

Una delle anomalie che più spesso si riscontrano, è che due lavoratori appartenenti al medesimo SEG presentino delle esposizioni molto differenti, a riprova che non si può semplicemente presumere che le esposizioni di un lavoratore si applichino ad altri, perché esiste variabilità tra essi.

Una volta validati i SEGS, si procede con il confronto dei risultati con OELV. Il valutatore deve tenere presente se tale confronto viene eseguito per un singolo agente chimico o per una combinazione di agenti. Nel secondo caso sarà necessario calcolare un indice di esposizione (somma delle singole esposizioni divise per il proprio OELV), come descritto dall'allegato C "Esposizione simultanea sul posto di lavoro a più agenti chimici", e confrontarlo con il valore 1 invece che con il valore dell'OELV.

Segue la prova preliminare, che richiede dalle tre alle cinque misurazioni di esposizione valide su lavoratori appartenenti ad un SEG.

a) Se tutti i risultati sono inferiori a:

- 1) 0,1 OELV per una serie di tre misurazioni dell'esposizione, o
- 2) 0,15 OELV per una serie di quattro misurazioni dell'esposizione, o
- 3) 0,2 OELV per una serie di cinque misurazioni dell'esposizione

quindi si considera che l'OELV non sia superato: **conformità**.

b) Se uno dei risultati è maggiore dell'OELV, si considera che l'OELV sia superato: **non conformità**.

c) Se un risultato è superiore al valore per la conformità a 0,1 OELV (set di tre risultati) o 0,15 OELV (set di quattro risultati) o 0,2 OELV (set di cinque risultati) e tutti gli altri risultati sono inferiori all'OELV, si conclude con “**nessuna decisione**”. In questa situazione devono essere effettuate ulteriori misurazioni dell'esposizione (che richiedono almeno un totale di sei misurazioni) al fine di disporre di una procedura solida sotto il profilo statistico, così come applicato nella presente tesi.

Tale procedura, indicata con test statistico, si basa sul confronto del limite superiore di confidenza (UCL) del 70% con il 95esimo percentile della distribuzione dei risultati.

- Se l'UCL è maggiore dell'OELV, si conclude che esiste un'inaccettabile probabilità di superamento: la decisione è di non conformità.
- Se l'UCL è inferiore all'OELV, si conclude che la probabilità di superare l'OELV è accettabilmente bassa: la decisione è di conformità.

Verificato che la distribuzione è lognormale, viene suggerito di calcolare la variabile U_R dal set di parametri, che verrà confrontata successivamente con un valore tabulato U_T , in funzione del numero di risultati (ad esempio per un numero totale di 6 misurazioni il valore di U_T corrisponde a 2,187). Se U_R è maggiore o uguale a U_T , allora la conclusione è la conformità all'OELV, viceversa se U_R è minore di U_T , la conclusione è di non conformità. U_R si calcola utilizzando la seguente formula:

$$U_R = \frac{\ln(OELV) - \ln(GM)}{\ln(GSD)}$$

Dove:

- GM è la media geometrica;
- GSD è la deviazione standard geometrica.

Se la distribuzione risulta normale, si sostituiscono rispettivamente:

- a ln (GM), AM;
- a ln (GSD), SD;
- a ln (OELV), OELV.

Una volta eseguita la valutazione dell'esposizione professionale viene redatto un rapporto, che contiene le seguenti informazioni:

- nome del valutatore e delle istituzioni che effettuano la valutazione e le misurazioni;
- scopo della valutazione;
- nome degli agenti chimici considerati;
- nome e indirizzo dei locali;
- descrizione dei fattori di lavoro e delle condizioni di lavoro;
- osservazioni effettuate durante il campionamento;
- risultati e conclusioni della caratterizzazione di base;
- procedura di misurazione e attrezzatura utilizzata e accordo con i requisiti della EN 482;
- cronoprogramma (data, inizio e fine campionamento);
- concentrazioni di esposizione;
- dettagli sulla garanzia della qualità (ad es. incertezza estesa secondo EN 482);
- chiara identificazione dei risultati;
- risultato del confronto con il valore limite.

È bene ricordare che tale norma europea non tiene conto dell'uso e dell'efficacia dell'RPE (equipaggiamento di protezione delle vie respiratorie) nei test di conformità con OELV, ma se questi sono utilizzati e dunque vi è una disparità tra i risultati delle misurazioni e la concentrazione inalata dal lavoratore, questo deve essere riportato. In questo caso il valutatore può suggerire ragioni e misure di gestione del rischio per porre rimedio alla situazione.

5.2. VALUTAZIONE PERIODICA

La valutazione dell'esposizione deve essere aggiornata periodicamente, anche se non vi sono state modifiche significative dei fattori sul posto di lavoro, in quanto potrebbero esserci stati dei cambiamenti che variano l'ambiente lavorativo, come ad esempio l'usura delle apparecchiature di ventilazione o altre modifiche nelle modalità di lavoro, senza che i lavoratori stessi o i periti ne siano consapevoli.

La norma UNI EN 689:1997, forniva le seguenti indicazioni per scegliere l'intervallo da seguire per le misurazioni periodiche:

$GM \leq \frac{1}{4} OELV$	64 settimane
$GM \leq \frac{1}{2} OELV$	32 settimane
$GM \leq 1$	16 settimane

Mentre UNI EN 689:2019, nell'allegato I "Intervallo per le misurazioni periodiche", fornisce due metodi per giungere ad una conclusione.

- 1) Utilizzando la media geometrica (GM) o la media aritmetica (AM) delle misurazioni, a seconda se si tratti di una distribuzione lognormale o normale.

$GM < 0,1 OELV$	36 mesi
$0,1 OELV < GM < 0,25 OELV$	24 mesi
$0,25 OELV < GM < 0,5 OELV$	18 mesi
$0,5 OELV < GM$	12 mesi

- 2) Utilizzando il parametro J, se è stato applicato il test statistico:

$J < 0,25$	36 mesi
$0,25 < J < 0,5$	30 mesi
$0,5 < J < 1$	24 mesi

Dove:

$$J = e^{(U_T \cdot \ln(GSD) + \ln(GM) - \ln(OELV))}$$

6. IL CASO STUDIO: VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE AI FUMI DI SALDATURA

È noto che l'attività di saldatura e i fumi da essa prodotti mettono a rischio la salute dei lavoratori a causa dell'esposizione per inalazione a particelle sospese nell'aria. Le dimensioni delle particelle costituiscono il parametro più importante per la descrizione del loro comportamento e della loro origine. L'ACGIH e la norma UNI EN 481 classificano le polveri in tre frazioni, suddividendole in base alla capacità di penetrazione nell'apparato respiratorio umano, che è in funzione del diametro aerodinamico (*rif.par.4.2.1*):

- frazione inalabile, data dalla massa del particolato raccolto da un campionatore che ha un'efficienza del 50% per particelle con d_{ae} pari a 100 μm . Queste particelle possono depositarsi in qualsiasi tratto delle vie respiratorie;
- frazione toracica, data dalla massa del particolato raccolto da un campionatore che ha un'efficienza del 50% per particelle con d_{ae} pari a 10 μm . Tale frazione è la porzione della inalabile che penetra e si deposita oltre la laringe e quindi ovunque entro le vie aeree polmonari e le regioni di scambio gassoso;
- frazione respirabile, data dalla massa del particolato raccolto da un campionatore che ha un'efficienza del 50% per particelle con d_{ae} pari a 4 μm . Tale frazione rappresenta le particelle che entrano e si depositano nella regione di scambio gassoso [27].

I fumi di saldatura sono una complessa miscela di componenti chimici, inorganici e organici, prodotti durante la fase di riscaldamento e fusione dei metalli coinvolti nel processo. Gli inquinanti che si creano attraverso la condensazione dei vapori sono principalmente metalli (ferro, cromo, rame, nichel, manganese, alluminio, titanio, molibdeno e zinco), ozono (O_3), monossido di carbonio (CO), anidride carbonica (CO_2) e ossidi di azoto (NOx). La *tabella 6.1* riassume i principali pericoli connessi al lavoro di saldatura tradizionale. Molti di questi componenti pericolosi sono stati eliminati o ridotti con le nuove tecniche di saldatura [28].

Fumi	Gas	Energia radiante	Altri fattori di rischio
Alluminio			
Cadmio			
Cromo			Calore
Rame			Rumore
Ferro	CO2		Vibrazioni
Piombo	CO	Ultravioletti	Elettricità
Manganese	NO2	Visibile	Campi elettromagnetici
Molibdeno	NO	Infrarossi	Prodotti di decomposizione di sgrassanti lubrificanti oli e vernici (fosgene, Pb NH3 Co HCL)
Nichel	O3		Posture incongrue
Titanio			Proiezione di scorie e metallo fuso
Tungsteno			
Zinco			
Fluoruri			

Tabella 6.1 – Saldatura e fattori di rischio.

Secondo l'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC), i fumi di saldatura appartengono al gruppo degli agenti cancerogeni (Gruppo 1) ([IARC, 2018](#)). Gli effetti cancerogeni dimostrati sono essenzialmente associati ai composti metallici presenti nei fumi di saldatura come Ni ([SCOEL, 2011](#)) e Cr (VI) (Gruppo 1) [29]. I principali effetti respiratori acuti sono la febbre da fumi metallici e il decremento della funzione respiratoria durante il turno di lavoro. Il calore, l'elettricità e le radiazioni UV possono provocare lesioni e oculari. Gli effetti cronici sull'apparato respiratorio possono provocare la bronchite cronica, la pneumoconiosi benigna o siderosi, l'asma ed un possibile incremento dell'incidenza di cancro polmonare.

La molteplicità dei fattori che influiscono sull'entità dell'esposizione durante tale attività implica una difficoltà di valutazione maggiore e non banale. Esistono infatti molte tipologie di saldatura, si riportano le più comuni:

- manuale ad elettrodo rivestito (MMA);
- ad arco sommerso (SAW);
- a filo continuo sotto protezione gassosa (MIG/MAG);
- sotto protezione gassosa e con elettrodo infusibile (TIG).

Inoltre, la natura e l'entità dell'esposizione dipende da numerose variabili correlate all'operazione di saldatura, all'operatore e all'ambiente, nello specifico da:

- il materiale che costituisce l'elettrodo e il suo rivestimento;
- il gas protettivo;
- il materiale d'apporto;
- la temperatura raggiunta;

- il materiale base (pezzo da saldare), non solo per il tipo di metallo di cui è composto e per le dimensioni, ma anche per la presenza di eventuali pretrattamenti di verniciatura o molatura.

In particolare, fattori legati all'operatore sono rappresentati da:

- distanza tra saldatore e sorgente delle emissioni;
- postura;
- durata dell'operazione;
- presenza di dispositivi di prevenzione;
- utilizzo di dispositivi di protezione individuale.

Tra le misure preventive e protettive da utilizzare nelle operazioni di saldatura, quelle definite dall'organo di vigilanza sono:

- la ventilazione per aspirazione localizzata. Consiste nel catturare gli inquinanti aerodispersi il più vicino possibile alla sorgente di emissione prima che essi attraversino la zona di esposizione dei lavoratori o che si disperdano nell'ambiente di lavoro;
- la ventilazione generale. La diluizione degli inquinanti avviene introducendo una quantità d'aria pulita nel locale, sufficiente per portare la concentrazione delle sostanze pericolose al di sotto dei valori limite di esposizione.

I dispositivi di protezione individuale (DPI), indispensabili nelle operazioni di saldatura, sono volti alla protezione, oltre che del corpo attraverso indumenti specifici, alla protezione delle vie respiratorie, degli occhi e dell'udito (*rif.cap.2, par.2.1*). I DPI per le vie respiratorie devono proteggere sia dai fumi metallici per i quali è necessario un filtro di classe P2 sia dai gas e dai vapori per i quali è necessario un filtro di classe A1; la classe minima del respiratore per saldatura è quindi FFA1P2 [30].

7. MATERIALI E METODI

7.1. DESCRIZIONE DELLO SCENARIO ESPOSITIVO

Nel presente caso è stata studiata l'esposizione di un operatore addetto alla saldatura ad elettrodo di manufatti in acciaio inox. La sperimentazione ha simulato quanto avviene saltuariamente e dunque non continuamente per 8 ore al giorno (si tratta di operazioni episodiche della durata di 15-90 minuti) presso l'officina meccanica del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

In questa circostanza, la saldatura non prevedeva la presenza di un gas protettore esterno, dunque la composizione dei fumi riflette soprattutto la composizione dell'"elemento consumabile" utilizzato, ma occorre anche considerare ossidazioni, dissociazioni e altre reazioni chimiche che possono avvenire nelle immediate vicinanze dell'arco creato per la saldatura (figura 7.1) [29].

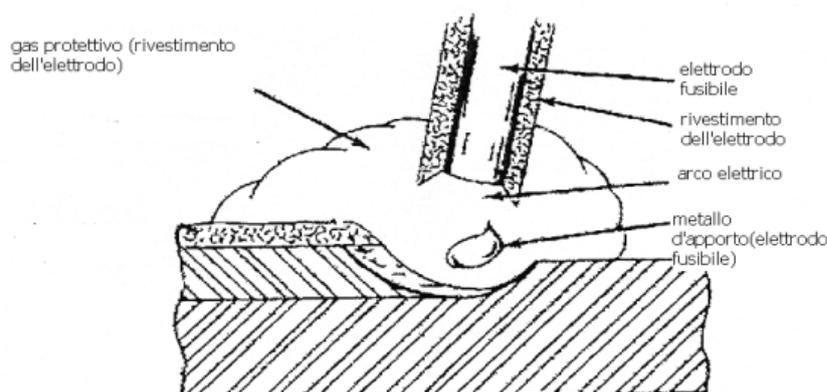


Figura 7.1 - Saldatura ad arco con elettrodo fusibile rivestito.

Sono stati utilizzati elettrodi CarboWeld® 4430 AC di 2 mm di diametro, la cui composizione è riassunta in tabella:

Resistenza a trazione Rm (N/mm²)	580
Allungamento (A5 %)	sup. 32
Classificazioni (IS)	1.4430; EN 1600; E 19 12 3 L R 12; AWS A 5.4; E 316L-17
Analisi metalli (wt %)	C (inf. 0.03) Si (0.08) Mn(0.06) Cr(19) Ni(12) Mo(2.8)
Altre caratteristiche	Snervamento (Rp0,2N/mm ²) 400 Resistenza urti (ISO-V J at - 120°C) 65

Tabella 7.1. – Caratteristiche dell'elettrodo utilizzato [31].

La tipologia di elettrodi utilizzati è conforme alla norma UNI EN ISO 3581:2016 “Materiali d'apporto per saldatura - Elettrodi rivestiti per la saldatura manuale ad arco di acciai inossidabili e resistenti ad alta temperatura – Classificazione”, la quale specifica i requisiti per la classificazione degli elettrodi rivestiti utilizzati per la saldatura ad arco di acciai inossidabili e di acciai resistenti ad alta temperatura, sulla base della composizione chimica e delle caratteristiche meccaniche del deposito di tutto il materiale d'apporto, del tipo di rivestimento e di altre proprietà, allo stato come saldato o dopo trattamento termico [32].

Il materiale saldato è acciaio inossidabile (inox AISI 304).

Secondo la definizione data dalla norma UNI EN 10020:2001 “Definizione e classificazione dei tipi di acciaio”, gli acciai inossidabili sono acciai contenenti almeno il 10,5% di cromo ed al massimo l'1,2% di carbonio. Devono la loro capacità di resistere alla corrosione alla presenza di elementi di lega, principalmente cromo (almeno 10-12%), in grado di passivarsi, cioè di ricoprirsi in presenza di ossigeno di uno strato di ossidi invisibile che protegge il metallo sottostante dall'azione degli agenti chimici esterni [33].

Riguardo alle misure di protezione e prevenzione, le zone più esposte quando si effettua una saldatura sono sicuramente occhi, polmoni, mani e piedi; dunque, i dispositivi utilizzati sono riassunti nella *tabella 7.2*.

PARTE DEL CORPO	DPI	
Testa	Capelli	Cappello
	Occhi	Occhiali
	Volto	Maschera da saldatore
	Vie respiratorie	Mascherina FFP3
Arto superiore	Braccio	Giacca
	Mani	Guanti
Arto inferiore	Piedi	Scarpe antiinfortunistiche
	Gambe	Giacca
Varie	Torace	Grembiule di cuoio

Tabella 7.2- Dispositivi di protezione individuale utilizzati.



Figura 7.2 e 7.3 – Lavoratore 1 e lavoratore 2 con indossati gli appositi dispositivi di sicurezza individuale.

Nello scenario riprodotto in officina, l'attività di saldatura non è stata svolta con l'ausilio di una cappa di aspirazione. È stata lasciata aperta una finestra e la porta principale della stanza per agevolare il ricircolo dell'aria. È importante sottolineare che il locale dispone di un banco dotato di aspirazione fissa, tuttavia il caso studiato riproduce quanto si attua normalmente per operazioni di saldatura di breve durata ed episodiche. In sostanza esso rappresenta la situazione espositiva peggiore per la specifica attività.

Per quanto riguarda gli agenti chimici analizzati, lo studio si è focalizzato sulla ricerca dei metalli nei fumi. Dalla letteratura sappiamo che quelli più presenti nella saldatura ad elettrodo rivestito sono ferro, manganese, cromo e nichel ma lo studio è stato esteso anche ad altri, come vanadio, cobalto, rame, zinco, molibdeno, argento, cadmio, stagno e piombo. In Italia non esiste un limite di accettabilità per “fumi di saldatura” e nemmeno l'ACGIH non propone più un valore limite come in passato; sono invece forniti i limiti di esposizione per singoli composti o elementi in essi presenti, riassunti in *tabella 7.3*.

CAS	SOSTANZA	CANCEROGENICITÀ	VLP		OEL		ACGIH®
			8h [mg/m³]	NOTE	8h [mg/m³]	NOTE	TWA [mg/m³]
7440-22-9	Argento	-	0,1	-	0,1	-	0,1
7440-43-9	Cadmio	TLV-A2, IARC-1	0,001 I	Valore limite 0,004 mg/m³ fino all'11/07/2027*	0,001 I	Valore limite 0,004 mg/m³ fino all'11/07/2027*	0,01, 0,002 R
7440-48-4	Cobalto	TLV-A3, IARC-2A	-	-	-	-	0,02 I
18540-29-9	Cromo (VI)	TLV-A1, IARC-1	0,005	0,010 mg/m³ fino al 17/01/2025 0,025 mg/m³ fino al 17/01/2025 per procedimenti di saldatura	0,005	0,010 mg/m³ fino al 17/01/2025 0,025 mg/m³ fino al 17/01/2025 per procedimenti di saldatura	0,0002
7440-47-3	Cromo metallo	IARC-3	0,5	-	0,5	-	0,5
1309-37-1	Ferro, ossido ferrico	TLV-A4, IARC-4	-	-	-	-	5 R
7439-96-5	Manganese	TLV-A4	0,2 I, 0,05 R	-	0,2 I, 0,05 R	-	0,02 R, 0,1 I
7439-98-7	Molibdeno	TLV-A3	-	-	-	-	0,5 R (c.solubili) 10 I (c.insolubili e metallo)
7440-02-0	Nichel	TLV-A1, IARC-1	-	-	-	-	0,2 I (c.insolubili) 0,1 I (c.solubili), 1,5 I (elemento)
7439-92-1	Piombo inorganico	TLV-A3, IARC-2A	0,15	-	0,15	-	0,05
7440-50-8	Rame	-	-	-	-	-	1
7440-31-5	Stagno	-	2	-	2	-	2 I
7440-62-2	Pentossido di Vanadio	-	-	-	-	-	0,05 I
1314-13-2	Zinco ossido	-	-	-	-	-	2 R

Tabella 7.3. – CAS, cancerogenicità, TLV, per ciascun agente chimico analizzato.

Dove:

IARC-1: Cancerogeno per l'uomo,

IARC-2A: Probabile cancerogeno per l'uomo,

IARC-2B: Possibile cancerogeno per l'uomo

IARC-3: Non classificabile come cancerogeno per l'uomo

IARC-4: Probabile non cancerogeno per l'uomo

TLV-A1: Confermato cancerogeno per l'uomo

TLV-A2: Potrebbe essere cancerogeno per l'uomo ma non ci sono dati sufficienti

TLV-A3: Cancerogeno per gli animali ma non c'è rilevanza conosciuta per l'uomo

TLV-A4: Non classificabile come cancerogeno per l'uomo

TLV-A5: Non sospettato come cancerogeno per l'uomo

I: Inalabile

R: Respirabile

*Frazione inalabile. Valore limite 0,004 mg/m³ (Frazione inalabile. Frazione respirabile negli Stati membri che applicano, alla data di entrata in vigore della presente direttiva, un sistema di biomonitoraggio con un valore limite biologico non superiore a 0,002 mg Cd/g di creatinina nelle urine) fino all'11 luglio 2027.

Dove non specificata la frazione inalabile o respirabile, il TLV si riferirebbe al contenuto del determinato agente chimico nelle polveri totale sospese. In questo caso studio, è stato considerato il PTS confrontabile con la frazione inalabile.

Per alcuni elementi non è previsto un valore limite, ma per i rispettivi ossidi sì. È il caso del ferro, dello zinco e del vanadio, per i quali è stata calcolata stechiometricamente la loro percentuale nel rispettivo ossido ed ipotizzato (in via del tutto precauzionale) un proprio TLV, riportato nella *tabella 7.4*.

METALLO	TLV [mg/m ³]
Ferro in Fe ₂ O ₃	3,5
Zinco in ZnO	1,6
Vanadio in V ₂ O ₅	0,025

Tabella 7.4 – TLV dei metalli per l'esposizione ai rispettivi ossidi.

L'ACGIH, inoltre, propone delle raccomandazioni per le particelle non diversamente classificate (PNOC). Nonostante le valutazioni sull'esposizione debbano essere fatte in presenza di uno specifico TLV di una specifica sostanza (proprio quindi di una specifica sostanza), com'è stato fatto per i metalli precedentemente elencati, va osservato che, se si trattasse di polveri prive di proprietà tossiche, si potrebbe far riferimento ai limiti della citata raccomandazione che, in ogni caso, suggerisce di operare in ambienti con una limitata concentrazione di particolato. Tali limiti sono di 3 mg/m³ nel caso delle particelle respirabili e di 10 mg/m³ nel caso di quelle inalabili.

7.2 DETERMINAZIONE DELLE POLVERI TOTALI

Materiali: filtri in teflon diametro 45 mm; cabina condizionante; pompa fissa “Zambelli ZB1”, flusso: 20 L/min; portafiltri da 45 mm; bilancia analitica con sensibilità 10⁻⁵ g.

Metodo: per la determinazione delle polveri totali sospese (PTS) è stato utilizzato il metodo gravimetrico. Grazie ad una pompa fissa, l'aria ambiente è stata fatta passare attraverso dei filtri in teflon, i quali sono stati precedentemente condizionati grazie all'apposita cappa (20°C, 50% U.R.), e pesati tramite l'utilizzo di una bilancia analitica, fino a peso costante. Una volta effettuato il campionamento, il filtro è stato ricondizionato nuovamente fino a peso costante, e, conoscendo il volume di aria campionata, è stato possibile calcolare la concentrazione del particolato totale, secondo la formula:

$$C \left[\frac{mg}{m^3} \right] = \frac{\text{Massa di particolato [g]}}{\text{Volume di campionamento [L]}} \cdot 10^6 \quad [7.1]$$

7.3 DETERMINAZIONE DEI METALLI

Materiali: filtri in quarzo diametro 37 mm; filtri in teflon diametro 25 mm; portafiltri da 37 mm e 25 mm; pompa personale “Leland Legacy”, flusso: 3,5 L/min, 2,75 L/min; pompa “SKC LTD”, flusso 3,5 L/min, 2,75 L/min; ICP-MS Agilent serie 7700x (Agilent Technologies International Japan, Ltd., Tokyo, Giappone); provette graduate da 15 mL; bagno ad ultrasuoni; centrifuga; becher;

Reagenti: acido nitrico concentrato (69%); soluzioni di calibrazione (min. 1 ng/L – max. 2000 mg/L) preparate mediante diluizione gravimetrica seriale a dodici diverse concentrazioni in acqua regia al 5% per Mo e Sn e in HNO₃ 5% per Ag, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn, Cu; acqua milli-Q.

Condizioni operative ICP-MS: potenza RF 1550 W; flusso di gas del plasma: 15 L/min; flusso del gas ausiliario: 1,0 L/min; flusso del gas di trasporto: 1,05 L/min; cella di collisione ad He con flusso 4,3 ml/min; nebulizzatore: microflow PFA; camera di nebulizzazione: Scott double-pass a 2°C; torcia in vetro al quarzo; velocità di assorbimento del campione: 0,1 mL/min; modalità rivelatore Dual (conteggio impulsi e analogico); skimmer in Nichel; analizzatore MS a quadrupolo.

Metodo: per la determinazione dei metalli nel particolato campionato, è stato seguito il metodo NIOSH 7304 “Elements by ICP Microwave Digestion”. I filtri, sia in teflon che in quarzo, sono stati posti in provette da 15 mL a cui sono stati aggiunti 0,5 mL di acido nitrico concentrato. Le soluzioni sono state riscaldate tramite ultrasuoni a 80°C (*figura 7.4*), per un’ora. Dopo aver portato a volume di 10 mL con acqua milli-Q, sono state scaldate nuovamente per 45 minuti. In seguito, sono state centrifugate per cinque minuti, per evitare il prelievo di sospensioni solide che avrebbero arrecato danno allo strumento. Sono stati dunque prelevati circa 5 mL di soluzione centrifugata e disposti nell’apposita sezione per il campionamento automatico da parte dell’ICP-MS. I valori restituiti dall’integrazione automatica dello strumento sono stati interpolati con le rette di calibrazione per ottenere le effettive concentrazioni dei campioni (µg/L). Tutte le regressioni erano lineari con un coefficiente di determinazione (R^2) maggiore di 0,9999.

Per il calcolo della concentrazione in aria (mg/m^3) sono stati poi applicati opportuni fattori, tenendo conto del volume di estrazione, del flusso e del tempo di campionamento, secondo la formula:

$$C[\text{mg}/\text{m}^3] = \frac{\text{Concentrazione misurata} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] \cdot \text{Volume di estrazione} [\text{L}]}{\text{Flusso di campionamento} [\text{L}/\text{min}] \cdot \text{Tempo di campionamento} [\text{min}]} \quad [7.2]$$



Figura 7.4 – Riscaldamento dei campioni mediante bagno ad ultrasuoni.

7.4 DETERMINAZIONE DEL CROMO ESAVALENTE

Materiali: filtri in teflon, diametro: 37 mm e 47 mm; porta filtri da 37 mm e 47 mm; pompa “SKC LTD”, flusso 3,5 L/min; pompa fissa “Zambelli ZB1”, flusso: 20 L/min; taglierino; centrifuga; provette tarate da 15 mL; spettrofotometro UV-visibile Agilent Cary 60; cuvette in quarzo, cammino ottico: 1 cm; matracci da 25 mL; piastra riscaldante; becher;

Reagenti: acido solforico concentrato (98%); acido solforico 3 M; acqua milli-Q; cromato di potassio; soluzione di difenilcarbazide (0,5 g sym-difenilcarbazide, 100 mL di acetone e 100 mL di acqua milli-Q); soluzione standard di cromo esavalente 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (0,3 g di cromato di potassio in 100 mL di acqua milli-Q); soluzione madre di calibrazione 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1 mL soluzione standard di cromo esavalente in 100 mL di acqua milli-Q); soluzione basica (2 g di NaOH e 3 g di Na_2CO_3 in 100 mL di acqua milli-Q); azoto purificato;

Condizioni operative spettrofotometro: lampada sorgente allo xeno (80 Hz); sistema fotometrico a doppio raggio; lunghezza d’onda: 540 nm;

Metodo: per la determinazione del cromo esavalente è stato seguito il metodo NIOSH 7600, il quale propone due differenti procedure:

- per i cromati solubili e acido cromico;
- per il cromato insolubile e cromo in presenza di ferro.

In questo caso, presupponendo che nei fumi di saldatura sia presente una quantità non indifferente di ferro, si è proceduto con la seconda opzione.

I filtri in teflon da 45 mm (tagliati a metà su un piano opportunamente sagomato) e da 37 mm, sono stati posti in provetta a cui sono stati aggiunti 5 mL di soluzione basica, spurgando con azoto lo spazio di testa per evitare l'ossidazione di composti di cromo trivalente. Le provette sono state scaldate per 30 minuti in acqua bollente e successivamente raffreddate. Una volta aggiunti 0,76 mL di acido solforico 3 M e 0,2 mL di soluzione di difenilcarbazide, si è portato a volume con acqua milli-Q fino a 10 mL e centrifugato per 10 minuti. Le soluzioni sono state poi inserite nell'apposita cuvetta precedentemente avvinata e analizzate con uno spettrofotometro UV-visibile, impostando la lunghezza d'onda a 540 nm.

Per la calibrazione dello strumento sono state preparate quattro soluzioni a concentrazione nota. In una serie di matracci da 25 mL sono stati posti rispettivamente 0, 800, 1600, 3200 µL di soluzione madre di calibrazione, a cui successivamente sono stati aggiunti:

- 1,90 mL di H₂SO₄ 3 M;
- 0,5 mL di soluzione di difenilcarbazide;
- 5 mL di soluzione basica;
- acqua milli-Q fino a volume.

Per l'elaborazione numerica e grafica i dati sono stati inseriti nel programma di calcolo Microsoft Excel[®]. La retta di calibrazione fornita dallo strumento fornisce i valori di assorbanza del cromato di potassio, con cui era stata prodotta la soluzione madre di calibrazione. È stato dunque necessario, tramite una serie di calcoli stechiometrici, comprendere qual era l'effettiva concentrazione di cromo esavalente in soluzione e ricalibrare la retta (*figura 7.5*).

I valori restituiti dall'integrazione automatica dello strumento sono stati interpolati con la retta di calibrazione per ottenere le effettive concentrazioni dei campioni (ppm). Per il calcolo della concentrazione in aria (mg/m^3) sono stati poi applicati opportuni fattori, tenendo conto della diluizione, dell'analisi di metà del filtro, del volume di estrazione, del flusso e del tempo di campionamento (rif. formula 7.2).

$C_{\text{Cr(VI)}} [\text{ppm}]$	Abs
0,000	0,000
0,509	0,171
1,017	0,431
2,034	0,876

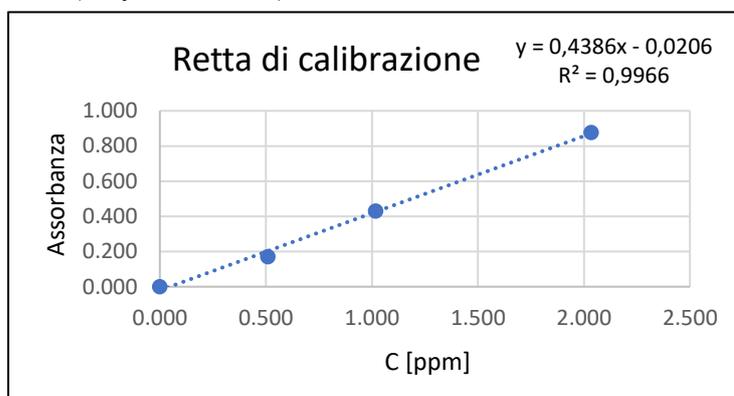


Figura 7.5 – Retta di calibrazione per la determinazione del cromo (VI).

7.5 ANALISI DELLA DISTRIBUZIONE DI PARTICELLE MEDIANTE OPC

Il contatore ottico di particelle multicanale OPC è un sistema automatizzato per la misura della concentrazione numerica delle particelle di aerosol atmosferico e per la caratterizzazione in tempo reale ed in continuo della loro distribuzione dimensionale in diverse classi (range operativo $0.3 - 30 \mu\text{m}$). Il numero di particelle presenti in atmosfera è determinato tramite il principio fisico del “Light Scattering”, vale a dire sulla base della misura della luce “diffusa” da una particella che interagisce con una sorgente luminosa, la cui intensità risulta proporzionale al diametro ottico della particella stessa.

Grazie al proprio software, lo strumento ha suddiviso le particelle secondo la frazione inalabile, toracica e respirabile (queste ultime corrispondenti all'incirca ai PM10 e “PM4”), acquisendo il dato mediato ad intervalli di 1 minuto. Per l'elaborazione grafica i dati sono stati inseriti nel programma di calcolo Microsoft Excel®.

7.6 STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO

Per la predisposizione e l'esecuzione dei campionamenti è stata seguita la norma UNI EN ISO 10882-1:2012 "Salute e sicurezza in saldatura e nelle tecniche connesse - Campionamento delle particelle in sospensione e dei gas nella zona respiratoria del saldatore - Parte 1: Campionamento delle particelle aerodisperse". Questa parte della ISO 10882 specifica una procedura per il campionamento di particelle sospese nell'aria nella zona di respirazione di una persona che esegue processi di saldatura e affini. Fornisce inoltre i requisiti di prestazione e i metodi di prova per la misurazione dell'aria nell'ambiente di lavoro e integra le linee guida fornite nella EN 689 sulla strategia di valutazione e sulla strategia di misurazione [34].

Sono stati posizionati in tutto otto dispositivi per il campionamento:

- due campionatori personali della frazione inalabile e respirabile, posti il più possibili vicini alla zona di respirazione dell'operatore (*figura 7.7 e 7.8*);
- tre campionatori fissi della frazione inalabile e respirabile, posti nelle immediate vicinanze del banco in cui è stata svolta l'attività, due delle quali sono stati utilizzati per l'analisi dei metalli tramite ICP-MS (*rif. par. 7.3*) ed una per l'analisi del cromo (VI) tramite spettrofotometria ad assorbimento UV (*rif. par. 7.4*);
- un campionatore fisso della frazione inalabile, posto nella zona limitrofa al banco (circa 2 metri), per campionare il livello di fondo generale delle particelle sospese nell'aria nell'atmosfera del luogo di lavoro (una sorta di esposizione passiva di un lavoratore non addetto alle operazioni di saldatura);
- un campionatore fisso per il particolato totale sospeso (PTS), posto nelle immediate vicinanze della zona in cui è stata svolta l'attività (*rif. par. 7.2*);
- un OPC, per il rilevamento istantaneo della quantità di particelle sospese nell'atmosfera, suddivise secondo la frazione inalabile, toracica e alveolare, anch'esso posto nelle immediate vicinanze del banco di saldatura.



Figura 7.6 – Posizionamento dei dispositivi fissi per il campionamento. I, inalabile; R, respirabile; PTS, polveri totali sospese; OPC, contatore ottico di particelle.



Figura 7.7 e 7.8 – Dettaglio dei campionatori personali installati sull'operatore.

CAMPIONAMENTO	NOTE	INALABILE/ RESPIRABILE	CAMPIONE	FILTRO	CONO/ CICLONE	FLUSSO [L/min]	TEMPO [min]
Personale		I	PI	Quarzo 37 mm	Cono	3,5	15
Personale		R	PR	Teflon 25 mm	Ciclone	2,75	15
Fisso		I	FI	Quarzo 37 mm	Cono	3,5	15
Fisso		R	FR	Teflon 25 mm	Ciclone	2,75	15
Fisso	per il Cr(VI)	I	FCr	Teflon 37 mm	Cono	3,5	90
Fisso	fondo	I	B	Quarzo 37 mm	Cono	3,5	90
PTS		I	PTS	Teflon 45 mm	-	20	90
OPC		-	-	-	-	-	90

Tabella 7.5 – Campionamenti effettuati.

Alcune pompe sono state accese solamente per registrare il picco dell'esposizione che si verifica durante l'attività di saldatura, attività che aveva una durata di circa 15 minuti per ogni ciclo di saldatura. Altre, invece, hanno continuato il campionamento per tutta la durata dell'esperimento, circa 90 minuti durante i quali sono stati eseguiti 3 o 4 cicli di saldatura. Nella *tabella 7.6* sono riportati i tempi effettivi di ciascun campionamento, che sono stati poi utilizzati per il calcolo delle concentrazioni di ciascun inquinante.

CAMPIONAMENTO	CAMPIONE	Tempo di campionamento [min]						
		Saldatore 1			Saldatore 2			
		Giorno 1			Giorno 2			
		1	2	3	4	5	6	7
Personale Inalabile	PI	19	19	21	15	16	18	17
Personale Respirabile	PR	19	19	21	15	16	18	17
Fisso Inalabile	FI	19	19	21	15	16	18	17
Fisso Respirabile	FR	19	19	21	15	16	18	17
Fisso Inalabile (Cr(VI))	FCr	97			96			
Fisso Inalabile (fondo)	B	97			96			
PTS	PTS	97			96			
OPC	-	140			105			

Tabella 7.6- Tempi effettivi di campionamento.

L'esperimento si è svolto in due giornate differenti, in cui hanno saldato due operatori diversi. Come anticipato, i livelli di esposizione derivanti da un'attività di saldatura dipendono da molte variabili. È importante quindi verificare che i due operatori appartengano allo stesso SEG. I saldatori appartengono allo stesso gruppo omogeneo se [35]:

- saldano lo stesso materiale con la stessa tipologia di elettrodo o filo;
- saldano per lo stesso tempo;
- eseguono la stessa lavorazione;
- lavorano sullo stesso manufatto;

In questo caso i presupposti sono stati tutti rispettati, concludendo che i due lavoratori appartengono al medesimo SEG.

8. RISULTATI E DISCUSSIONE

8.1 ELABORAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Una volta ottenuti i valori delle concentrazioni di esposizione tramite le metodologie sopradescritte, sono state eseguite una serie di procedure per giungere alla decisione di conformità o non conformità, seguendo le indicazioni fornite dalla norma EN 689:2019.

Operativamente, si è proceduto nel seguente ordine:

- 1) è stata verificata l'applicabilità dei metodi scelti, controllando che il LOQ della metodica di analisi fosse almeno il 10% del TLV per un set di 3 dati, il 15% per un set di 4 dati o il 20% per un set di 5 dati.
- 2) è stato applicato un test dell'analisi della varianza (ANOVA) tramite l'utilizzo del programma di calcolo Microsoft Excel[®], per verificare che i due lavoratori appartenessero allo stesso SEG;
- 3) sono stati individuati i valori sperimentali di concentrazione inferiori al LOQ;
- 4) è stata valutata l'eventuale presenza di valori che si discostassero in modo evidente dagli altri (dati anomali), eseguendo il test di anomalia di Huber, tramite l'utilizzo del programma di calcolo Microsoft Excel[®];
- 5) è stata determinata la distribuzione dei dati (normale o log normale) eseguendo il test di Shapiro-Wilk, utilizzando il software statistico Origin[®];
- 6) è stata eseguita la valutazione preliminare (*rif. par. 5.1*) per ciascun set di dati, valutando se l'esposizione al determinato agente chimico fosse conforme (tutti i dati inferiori al 10% del TLV per un set di 3 dati o al 15% del TLV per un set di 4 dati o al 20% del TLV per un set di 5 dati) o meno (almeno un valore superiore al TLV);
- 7) dove necessario (almeno un valore superiore al 10% del TLV per un set di 3 dati o al 15% del TLV per un set di 4 dati o al 20% del TLV per un set di 5 dati, ma inferiore al TLV) è stato eseguito il test statistico.

Prendendo come riferimento la legenda della *tabella 8.1*, nelle tabelle seguenti sono riportati: i valori di concentrazione di esposizione [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] sperimentalmente determinati e calcolati applicando la *formula 7.2, par. 7.3*, i rispettivi LOD, LOQ, TLV (*rif. tabella 7.3*), l'analisi della distribuzione dei dati ottenuta con il test di Shapiro-Wilk e la valutazione preliminare di conformità (ottenuta con la procedura preliminare).

LEGENDA	
LOG N	Distribuzione log normale secondo il test di Shapiro-Wilk
NORM	Distribuzione normale secondo il test di Shapiro-Wilk
AV	Assenza di Valori
	Valori confrontabili/inferiori al bianco
	Valori risultati anomali sulla base del test di Huber
	Valori inferiori al LOQ
	Valori risultati superiori al TLV o al 10% del TLV per un set di tre dati, al 15% per un set di quattro dati, al 20% per un set di cinque dati

Tabella 8.1 – Legenda.

CAMPIONATORE PERSONALE RESPIRABILE								
CAMPIONE	V estrazione	Flusso [L/min]	Tempo [min]	CONCENTRAZIONE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				
				Mn	Fe	Zn	Mo	Cd
PR1	0,01	2,75	19	107,8992	114,0392	2,7751	11,7676	0,0172
PR2	0,01	2,75	19	10,8657	12,1254	0,3828	0,9159	0,0000
PR3	0,01	2,75	21	45,0690	55,2303	0,9697	3,2875	0,0087
PR4	0,01	2,75	15	16,5027	17,7830	0,7758	1,3056	0,0048
PR5	0,01	2,75	16	7,4485	8,8989	0,5909	0,5649	0,0000
PR6	0,01	2,75	18	26,0957	24,2939	0,5253	1,9769	0,0020
PR7	0,01	2,75	17	20,8927	20,6535	0,4064	1,3659	0,0000
LOD [ppb]				0,13	7,80	16,00	0,06	0,03
LOD [mg/m^3]				0,000026	0,001588	0,003258	0,000012	0,000006
LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				0,0794	4,7651	9,7745	0,0367	0,0183
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				20	3500	1600	500	2
TEST SHAPIRO-WILK				LOG N	LOG N	AV	LOG N	AV
TEST PRELIMINARE				non conforme	conforme	AV	conforme	AV

Tabella 8.2 – Valutazione dell'esposizione professionale per il campionatore personale respirabile.

CAMPIONATORE FISSO RESPIRABILE								
CAMPIONE	V estrazione [L]	Flusso [L/min]	Tempo [min]	CONCENTRAZIONE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				
				Mn	Fe	Zn	Mo	Cd
FR1	0,01	2,75	19	12,2629	13,9627	0,2488	1,2221	0,0019
FR2	0,01	2,75	19	19,0380	20,0105	0,3828	1,4900	0,0000
FR3	0,01	2,75	21	7,6664	9,0831	0,0000	0,6035	0,0000
FR4	0,01	2,75	15	73,0602	68,1830	3,1515	5,7177	0,0145
FR5	0,01	2,75	16	173,9713	173,3080	5,3182	11,9740	0,0182
FR6	0,01	2,75	18	25,9542	24,1121	0,5455	1,8759	0,0000
FR7	0,01	2,75	17	18,9676	18,6214	0,2567	1,1734	0,0000
LOD [ppb]				0,13	7,80	16,00	0,06	0,03
LOD [mg/m^3]				0,000026	0,001588	0,003258	0,000012	0,000006
LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				0,0794	4,7651	9,7745	0,0367	0,0183
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				20	3500	1600	500	2
TEST SHAPIRO-WILK				LOG N	LOG N	AV	LOG N	AV
TEST PRELIMINARE				non conforme	conforme	AV	conforme	AV

Tabella 8.3 – Valutazione dell'esposizione professionale per il campionatore fisso respirabile.

CAMPIONATORE PERSONALE INALABILE														
CAMPIONE	V estrazione [L]	Flusso [L/min]	Tempo [min]	CONCENTRAZIONE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]										
				V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Ag	Cd	Sn	Pb
PI1	0,01	3,5	19	1,8097	289,6253	190,2396	0,1241	26,8180	3,5268	16,6923	0,0965	0,0480	1,6479	7,7045
PI2	0,01	3,5	19	0,9977	158,1817	89,8637	0,0639	12,6225	2,7298	7,0833	0,0769	0,0224	0,7306	2,6519
PI3	0,01	3,5	21	1,2156	188,5317	99,4277	0,0714	14,1686	1,2862	7,9869	0,0356	0,0244	0,9876	3,0932
PI4	0,01	3,5	15	1,3590	206,0206	134,1702	0,0810	18,2170	-0,1803	9,1246	0,0327	0,0760	1,2873	5,7019
PI5	0,01	3,5	16	0,0597	3,5371	7,4988	-0,0134	0,7571	-3,6869	0,2864	0,0717	-0,0002	-0,5788	0,1670
PI6	0,01	3,5	18	0,7991	130,5886	79,9196	0,0675	11,3079	0,9926	6,4768	0,0145	0,0094	0,9140	2,7040
PI7	0,01	3,5	17	0,6781	116,1694	68,2846	0,0546	9,6033	1,4208	4,7570	0,0322	0,0082	0,4636	1,9723
LOD [ppb]				0,08	0,10	0,13	0,03	0,91	0,14	0,06	0,12	0,03	3,80	0,06
LOD [mg/m^3]				0,000013	0,000016	0,000021	0,000005	0,000146	0,000022	0,000010	0,000019	0,000005	0,000608	0,000010
LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				0,0384	0,0480	0,0624	0,0144	0,4368	0,0672	0,0288	0,0576	0,0144	1,8240	0,0288
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				25	500	100	20	200	1000	10000	10	10	2000	50
TEST SHAPIRO-WILK				NORM	NORM	NORM	NORM	NORM	LOG N	NORM	LOG N	LOG N	AV	NORM
TEST PRELIMINARE				conforme	nessuna decisione	non conforme	AV	conforme						

Tabella 8.4 – Valutazione dell'esposizione professionale per il campionatore personale inalabile.

CAMPIONATORE FISSO INALABILE															
CAMPIONE	V estrazione [L]	Flusso [L/min]	Tempo [min]	CONCENTRAZIONE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]											
				V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Ag	Cd	Sn	Pb	
F11	0,01	3,5	19	0,0503	3,2493	6,1043	0,0038	1,2390	-2,7438	0,3164	0,0814	0,0014	-0,4273	0,1406	
F12	0,01	3,5	19	0,0353	2,4824	5,1569	-0,0113	0,7277	-2,9243	0,1359	0,0123	-0,0017	-0,4724	0,0053	
F13	0,01	3,5	21	0,5489	79,8378	40,9515	0,0306	6,2503	1,1229	3,4019	0,0261	0,0080	0,3753	1,4061	
F14	0,01	3,5	15	1,3399	169,0682	127,6940	0,1000	16,8837	1,8769	8,2674	0,1698	0,0322	1,5540	6,0448	
F15	0,01	3,5	16	1,3812	194,3586	133,0881	0,0580	16,0963	0,4203	9,0900	0,0949	0,0213	1,3319	6,3813	
F16	0,01	3,5	18	0,8626	129,7790	81,6815	0,0516	11,0698	5,0879	6,3498	0,0685	0,0078	2,0569	2,8468	
F17	0,01	3,5	17	0,9638	152,2366	95,8645	0,0546	12,6957	3,0342	6,1855	0,0372	0,0066	1,0014	2,4765	
LOD [ppb]				0,08	0,10	0,13	0,03	0,91	0,14	0,06	0,12	0,03	3,80	0,06	
LOD [mg/m^3]				0,000013	0,000016	0,000021	0,000005	0,000146	0,000022	0,000010	0,000019	0,000005	0,000608	0,000010	
LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				0,0384	0,0480	0,0624	0,0144	0,4368	0,0672	0,0288	0,0576	0,0144	1,8240	0,0288	
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				25	500	100	20	200	1000	10000	10	10	2000	50	
TEST SHAPIRO-WILK				NORM	NORM	NORM	NORM	NORM	LOG N	NORM	LOG N	AV	AV	NORM	
TEST PRELIMINARE				conforme	nessuna decisione	non conforme	AV	AV	conforme						

Tabella 8.5 – Valutazione dell'esposizione professionale per il campionatore fisso inalabile.

CAMPIONATORE FISSO INALABILE (Cr(VI))							
CAMPIONE	V (L)	Flusso [L/min]	Tempo [min]	Concentrazione [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOD [ppm]	LOD [mg/m^3]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
FCr 1	0,01	3,5	97	80,43	0,25	0,007	22,09
FCr 2	0,01	3,5	96	160,98	0,25	0,007	22,09
PTS 1A	0,01	20	97	49,00	0,25	0,001	3,91
PTS 1B	0,01	20	97	52,33	0,25	0,001	3,91
PTS 2A	0,01	20	96	19,88	0,25	0,001	3,91
PTS 2B	0,01	20	96	17,33	0,25	0,001	3,91
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,2						
TEST DI SHAPIRO-WILK	LOG NORMALE						
TEST PRELIMINARE	non conforme						

Tabella 8.6 – Valutazione dell’esposizione professionale per il cromo (VI).

PTS				
CAMPIONE	TEMPO [min]	MASSA DI PARTICOLATO [g]	VOLUME DI CAMPIONAMENTO [m^3]	C [mg/m^3]
PTS 1	97	0,0048	2,07	2,30
PTS 2	96	0,0070	1,98	3,53

Tabella 8.7 – Concentrazione delle polveri totali sospese, PTS.

Si può notare che i valori risultati anomali in PR1, FR4, FR5, PI1, FI4, non sono casi eccezionali o isolati, ma che per tutti i metalli analizzati nel rispettivo campione la concentrazione presenta valori elevati, ben sopra la media. Non possono dunque essere considerati come errori di campionamento o di analisi e vengono valutati come realistici dell’esposizione.

8.2 VALUTAZIONE DI CONFORMITA’

Una prima valutazione è stata condotta secondo “norma”, ovvero mediante il confronto dei valori di esposizione misurati con i valori di TLV, senza considerare che la presente attività di saldatura ha un carattere episodico e non si attua in modo continuativo (8 ore al giorno) presso l’officina dipartimentale. Trattasi pertanto di una valutazione riferibile all’esposizione continuativa di un lavoratore che si dovesse occupare a tempo pieno (8 ore al giorno) di questa tipologia di saldatura.

Vanadio, Cobalto, Nichel, Rame, Molibdeno, Argento, Piombo, Ferro

Per questi elementi la valutazione preliminare ha portato a valutare la concentrazione a cui sono esposti i lavoratori come **conforme**. Tutti i dati sono infatti risultati inferiori al 10% del TLV per un set di 3 dati, al 15% del TLV per un set di 4 dati o al 20% del TLV per un set di 5 dati.

Cadmio, Stagno, Zinco

Ad eccezione del campionatore personale inalabile per il cadmio (per cui la valutazione preliminare è risultata conforme disponendo di un set di quattro dati), la valutazione di questi elementi è risultata non eseguibile per assenza di valori. La maggior parte dei dati, se non tutti, è risultata inferiore al limite di quantificazione. Si può comunque ipotizzare che, essendo il LOQ delle metodiche di determinazione di questi metalli significativamente inferiore al TLV, anche in assenza di dati quantitativamente affidabili, le concentrazioni di questi metalli nell'area occupazionale siano anch'esse notevolmente inferiori al TLV, permettendo di giungere ad una valutazione di **conformità**.

Manganese

La valutazione preliminare dell'esposizione al manganese è risultata **non conforme** sia per i campionatori della frazione respirabile che per quelli della frazione inalabile. Infatti, per ciascun set di dati, almeno un valore della concentrazione è risultato superiore al TLV. In questo caso, sarebbe necessario adottare delle efficaci misure di gestione del rischio, come ad esempio operare con l'ausilio di una cappa aspirante, e predisporre dei nuovi campionamenti per verificare che il nuovo scenario sia conforme.

Cromo

Per il cromo inteso come elemento metallico, la valutazione preliminare ha avuto come esito "**nessuna decisione**". I valori di concentrazione, infatti, sono risultati inferiori al TLV ma superiori al 20% del TLV, il che conduce ad una situazione di ambiguità, risolvibile solo tramite l'applicazione del test statistico previsto dalla norma EN 689:2019. Sia per il campionatore personale che per quello fisso, la distribuzione dei dati è risultata normale secondo il test di Shapiro-Wilk. È stata dunque calcolata la media aritmetica (AM) e la deviazione standard (SD) di ciascun set dei dati ed applicata la formula:

$$U_R = \frac{OELV - AM}{SD}$$

Essendo il numero delle misurazioni di esposizione pari a sette, il valore di confronto U_T corrisponde a 2,12.

Per il campionatore personale inalabile U_R è risultato 3,89, mentre per il campionatore fisso inalabile è risultato 5,08. In entrambi i casi U_R è maggiore di U_T , il che porta a concludere che l'esposizione per inalazione al cromo metallico è **conforme** al valore limite.

Cromo (VI)

Per il cromo (VI), considerando le implicazioni dovute al LOD della metodica di analisi (più elevato rispetto alla determinazione del Cr totale mediante ICP-MS), è stato utilizzato un campionatore dedicato (frazione inalabile) che ha eseguito il campionamento per 90 minuti circa (*tabella 8.6*). Anche i filtri utilizzati per il campionamento del PTS, sono stati poi sottoposti ad analisi del cromo (VI) secondo il metodo descritto al *paragrafo 7.4*. I LOQ del metodo applicato all'analisi della frazione inalabile e del PTS sono entrambi superiori al TLV, il che indica che, se si fossero avute concentrazioni minori, il metodo non sarebbe stato idoneo per una corretta valutazione del rischio. Tuttavia, la concentrazione rilevata è notevolmente superiore al TLV (e anche al LOQ), per cui dalla valutazione preliminare si può concludere, come per il manganese, che l'esposizione per inalazione al cromo (VI) **non è conforme** e le misure andrebbero ripetute dopo la messa in atto di adeguate misure di gestione (di riduzione) del rischio.

8.3 VALUTAZIONI PIU' CONSONE ALLO SPECIFICO SCENARIO ESPOSITIVO

Viene ora considerato uno scenario espositivo più realistico, ovvero con addetti all'officina che svolgano operazioni di saldatura episodiche e brevi, ipotizzando ad esempio che le concentrazioni misurate siano rappresentative di un'esposizione di 15 minuti al giorno e non delle intere 8 ore. Il risultato per il cromo (VI) (*tabella 8.8*), è che la concentrazione a cui sono esposti i lavoratori risulta essere comunque maggiore del TLV, e dunque **non conforme** secondo le disposizioni della norma EN 689:2019. In *tabella 8.8* è riportata anche la stima del tempo massimo per il quale l'operatore dovrebbe saldare giornalmente per essere conforme all'esposizione dettata dal TLV.

CAMPIONE	Concentrazione [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] di esposizione durata 8h	Concentrazione [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] di esposizione durata 15 min	Tempo massimo di esposizione per la conformità [min]
FCr 1	80,43	2,51	1,2
FCr 2	160,98	5,03	0,6
PTS 1A	49,00	1,53	1,98
PTS 1B	52,33	1,64	1,86
PTS 2A	19,88	0,62	4,8
PTS 2B	17,33	0,54	5,52
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		0,2	

Tabella 8.8 – Stima della concentrazione di esposizione a Cr(VI) ipotizzando una durata dell'esposizione di 15 min/giorno (attività episodica).

Specificando che né il TLV né la norma 689:2019 prevede una correzione dell'esposizione in funzione dell'equipaggiamento di protezione delle vie respiratorie eventualmente adottato, è stata qui stimata anche la concentrazione di esposizione al Cr(VI) considerando che entrambi gli operatori indossavano una maschera FFP3 durante tutte le operazioni di saldatura. Secondo la norma UNI EN 149:2009 "Dispositivi di protezione delle vie respiratorie – Semimaschere filtranti antipolvere – Requisiti, prove, marcatura", il coefficiente di penetrazione massima per questi dispositivi è dell'1% (*tabella 8.9*).

CAMPIONE	Concentrazione [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] di esposizione durata 15min	Concentrazione [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] di esposizione con DPI FFP3
FCr 1	2,51	0,03
FCr 2	5,03	0,05
PTS 1A	1,53	0,02
PTS 1B	1,64	0,02
PTS 2A	0,62	0,01
PTS 2B	0,54	0,01
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,2	

Tabella 8.9 – Stima della concentrazione di esposizione a Cr(VI) applicando il coefficiente di penetrazione della maschera filtrante FFP3.

Con l'applicazione del coefficiente di penetrazione dell'1%, i valori delle concentrazioni di esposizione sono tutti inferiori al TLV.

Le stesse considerazioni sono state fatte per il manganese. Ipotizzando che le concentrazioni misurate siano rappresentative di un'esposizione di 15 minuti al giorno, sono stati ottenuti dei valori inferiori al 20% del TLV di $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per la frazione respirabile e inferiori al TLV di $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per la frazione inalabile, ad eccezione di FR5 che, pur essendo inferiore al TLV non risulta inferiore al 20% del TLV, facendo terminare una possibile valutazione preliminare dell'esposizione con esito di "nessuna decisione". Come per il Cr(VI), applicando il coefficiente di penetrazione dovuto all'utilizzo delle mascherine filtranti FFP3, tutti i valori delle concentrazioni di esposizioni sono risultate notevolmente inferiori al TLV.

8.4 CONCENTRAZIONE STIMATE PER IL LOCALE OFFICINA (DI FONDO)

Tramite il campionatore (frazione inalabile) posizionato a circa due metri dalla postazione di saldatura, sono state stimate le concentrazioni dei metalli nell'aria del locale nel corso della specifica attività (*tabella 8.10*). Ciò può consentire una valutazione appropriata dell'esposizione di chi, pur non svolgendo direttamente l'attività di saldatura, si trovasse ad operare nei pressi di essa. Avendo solo due valori sperimentali per ogni analita, non è

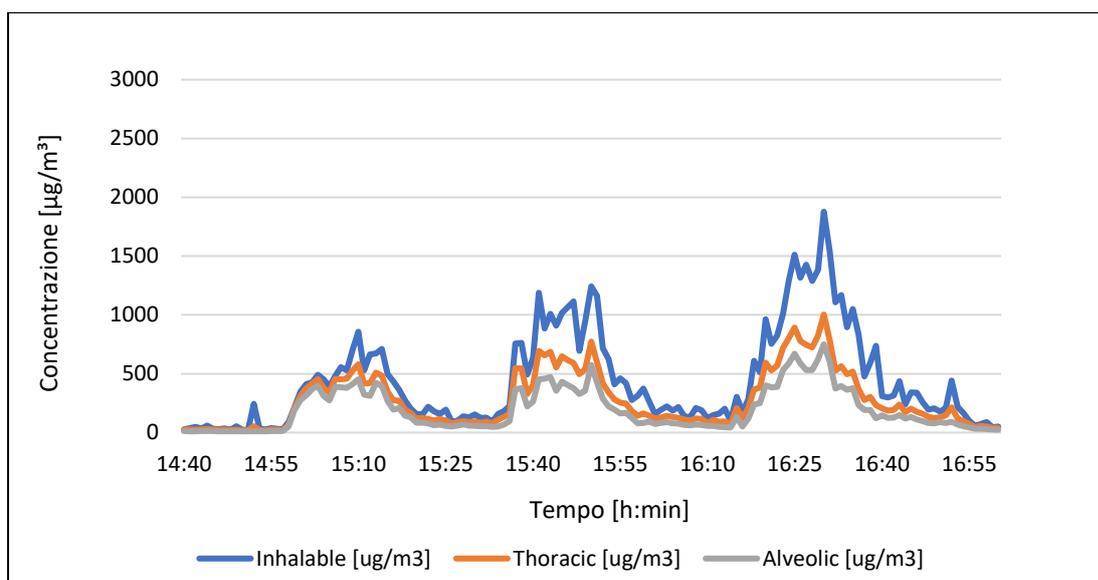
possibile applicare compiutamente la norma EN 689:2019. Possono comunque essere formulate delle considerazioni rilevanti ai fini del presente studio. Infatti, tutti i valori di concentrazione risultano essere inferiori al TLV, anche quelli del manganese, che era invece risultato non conforme se campionato nei pressi della postazione di saldatura. Si può inoltre notare come le concentrazioni rispecchino quelle precedentemente analizzate: abbondanza di cromo, manganese, ferro e nichel. Infatti, la concentrazione di cromo totale non è molto diversa da quella rilevata in postazione di saldatura, perciò, prevedendo lo stesso rapporto Cr(VI)/Cr tot, pur in assenza di specifiche misure è possibile ipotizzare che il Cr(VI) possa costituire rischio anche per gli altri lavoratori che si trovassero ad operare nel locale.

CAMPIONATORE FISSO INALABILE (FONDO)																
CAMPIONE	V estrazione [L]	Flusso [L/min]	Tempo [min]	CONCENTRAZIONE [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]												
				V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Pb
B1	0,01	3,5	97	0,3663	44,6070	25,0307	28,1793	0,0125	3,4651	0,2107	0,5945	2,0826	0,0071	0,0035	0,2109	0,8434
B2	0,01	3,5	96	0,6141	106,1401	60,6218	64,0026	0,0275	8,2095	0,4361	1,3150	4,5745	0,0206	0,0098	0,6119	2,1796
LOD [ppb]				0,08	0,1	0,13	7,8	0,03	0,91	0,14	16	0,06	0,12	0,03	3,8	0,06
LOD [mg/m ³]				0,000002	0,000003	0,000004	0,000231	0,000001	0,000027	0,000004	0,000474	0,000002	0,000004	0,000001	0,000113	0,000002
LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				0,0071	0,0089	0,0115	0,6928	0,0027	0,0808	0,0124	1,4212	0,0053	0,0107	0,0027	0,3375	0,005329
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				25	500	100	/	20	200	1000	/	10000	10	10	2000	50

Tabella 8.10 – Valori di concentrazione di esposizione ricavati dal campionatore della frazione inalabile (fondo), posizionato nel locale officina lontano dalla postazione di saldatura.

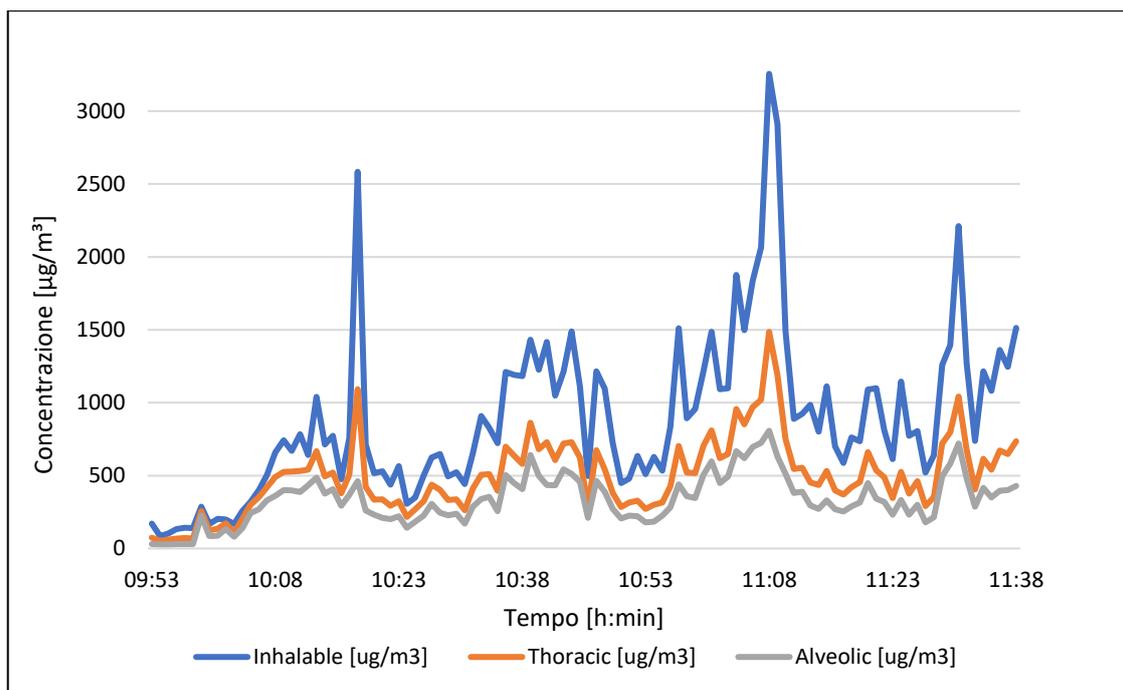
8.5 MISURAZIONI ONLINE MEDIANTE OPC

Dall'elaborazione dei dati rilevati con il contatore ottico di particelle è stato possibile valutare l'andamento "istantaneo" della concentrazione del particolato presente in aria, suddiviso nelle tre classi dimensionali di interesse occupazionale (frazioni respirabile, toracica ed inalabile). Il dato più interessante è la conferma di picchi di concentrazione molto ben definiti e che raggiungono valori molto alti per pochi minuti e che sono quindi attribuibili all'operazione di saldatura chiaramente discontinua. Tramite i dati ottenuti, sono state calcolate le medie delle concentrazioni di particelle inalabili e di particelle respirabili (riferite al periodo di attività di circa 90 minuti), confrontandole poi con i valori raccomandati di TLV di 10 mg/m³ e 3 mg/m³ che, come precedentemente specificato, si riferiscono alle particelle non diversamente classificate (PNOC). Sia per la prima giornata che per la seconda, la concentrazione di particelle è ben al di sotto del limite della citata raccomandazione che, anche in assenza di specifici effetti tossici, suggerisce di operare in ambienti con una limitata concentrazione di particolato.



	FRAZIONE INALABILE	FRAZIONE RESPIRABILE
CONCENTRAZIONE MEDIA [µg/m ³]	442 (34)	194 (15)
TLV [µg/m ³]	10000	3000

Figura 8.1 – Dati relativi alla misura del particolato mediante OPC, prima giornata.
L'incertezza di misura è riportata come SD/\sqrt{N} .



	FRAZIONE INALABILE	FRAZIONE RESPIRABILE
CONCENTRAZIONE MEDIA [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	891 (54)	328 (73)
TLV [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	10000	3000

Figura 8.2 – Dati relativi alla misura del particolato mediante OPC, seconda giornata.
L'incertezza di misura è riportata come SD/\sqrt{N} .

9. CONCLUSIONI

La valutazione dell'esposizione degli operatori ai fumi di saldatura rappresenta un problema significativo per l'igiene e la salute nei luoghi di lavoro. L'esigenza di tale valutazione è dovuta principalmente alla presenza di metalli nei fumi, allo stato di vapore o di fine particolato, alcuni dei quali classificati come cancerogeni dall'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC), come ad esempio il cromo(VI) ed il nichel. La composizione dei fumi riflette la composizione del materiale saldato, dell'elettrodo, dell'eventuale materiale d'apporto o di sostanze che potrebbero essere presenti sulla superficie del manufatto. Nel caso studio presentato sono stati analizzati i fumi derivanti dalla saldatura ad elettrodo di acciaio inox AISI 304. Come previsto dalla letteratura, [37][3] le concentrazioni di esposizione più elevate sono state riscontrate per, in ordine crescente, cromo totale, ferro, manganese e nichel, sia nella frazione inalabile che in quella respirabile.

Per ognuno dei metalli di interesse è stata eseguita una valutazione dell'esposizione secondo la norma EN 689:2019, considerando inizialmente lo scenario espositivo peggiore, ovvero quello riferibile all'esposizione continuativa di un lavoratore che si dovesse occupare a tempo pieno (8 ore al giorno) di questa tipologia di saldatura. Ne è emerso che i metalli quali cadmio, stagno e zinco sono stati rilevati a livello di tracce, con concentrazioni anche inferiori al LOQ delle metodiche di determinazione e, di conseguenza, a livelli notevolmente inferiori al proprio TLV. Le concentrazioni di vanadio, cobalto, nichel, rame, molibdeno, argento, piombo e ferro sono risultate conformi al valore limite, quindi con valori significativamente inferiori al TLV, attraverso l'applicazione della procedura preliminare di valutazione dell'esposizione prevista dalla norma.

Per il manganese si sono riscontrate concentrazioni di esposizioni superiori al TLV di 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per la frazione inalabile e di 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per la frazione respirabile. Tale situazione impone che siano attuate delle adeguate misure di gestione del rischio, per poi effettuare delle nuove misurazioni al fine di verificare nuovamente la conformità. A riguardo si sottolinea che, pur essendo presente nel locale un banco dotato di un sistema di aspirazione fisso, l'attività di saldatura è stata eseguita senza l'ausilio di questo, riproducendo lo scenario espositivo più rappresentativo per i lavoratori coinvolti. Si evidenzia pertanto l'importanza di adottare misure di prevenzione e protezione, quali appunto l'aspirazione (localizzata e generale), sempre unitamente al corretto utilizzo di appropriati dispositivi di protezione individuale.

Per il cromo è stata eseguita un'analisi più approfondita, valutando la concentrazione di esposizione sia al cromo come metallo, sia al cromo(VI). I risultati analitici indicano che l'esposizione al cromo metallico è conforme secondo norma EN 689:2019, al contrario del cromo(VI) che, presentando valori di esposizione ben superiori al TLV di $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, risulta non conforme. Anche ipotizzando un'attività di saldatura episodica, quindi limitata nel tempo (15 minuti al giorno e non per le intere 8 ore), le concentrazioni di esposizione stimate per il Cr(VI) portano ad una valutazione dell'esposizione che risulta essere ancora non conforme. Solo applicando un coefficiente di penetrazione dell'1%, dovuto all'utilizzo della maschera filtrante FFP3, le stime delle concentrazioni di esposizione si riducono a livelli inferiori al TLV. Tuttavia, tale stima dimostra solo l'efficacia e l'importanza dell'utilizzo degli idonei DPI, ma, secondo la norma EN 689:2019, non modifica la valutazione dell'esposizione che rimane comunque non conforme.

Infine, è stata misurata la concentrazione dei metalli nell'atmosfera del locale officina, valutando così l'esposizione di chi, pur non svolgendo direttamente l'attività di saldatura, si trovi ad operare nei pressi di essa. Ciò che è risultato è che, a distanza di qualche metro dalla postazione di saldatura, le concentrazioni dei metalli nella frazione inalabile sono tutte inferiori al TLV, anche per il manganese. È bene sottolineare che la concentrazione di cromo totale, pur essendo inferiore al TLV, è dello stesso ordine di grandezza di quella rilevata nei pressi della postazione di saldatura, il che porta a presupporre che la concentrazione di Cr(VI) non sia affatto trascurabile e che possa costituire un rischio non irrilevante per la salute anche degli altri lavoratori operanti nel medesimo locale.

In prospettiva, sarebbe utile utilizzare i dati ricavati dal presente studio per un confronto con altri scenari di esposizione, come ad esempio quelli in cui è utilizzato un sistema di aspirazione dei fumi o scenari in cui si eseguono altri tipi di saldatura, in modo da comprendere la variabilità (quantitativa e qualitativa) dei fumi stessi. Inoltre, si segnala che in letteratura sono proposti studi in cui è stata valutata la correlazione tra la composizione dei fumi di saldatura e la concentrazione di metalli nei fluidi biologici dei saldatori, al fine di proporre procedure di valutazione basate sul monitoraggio biologico.

In conclusione, si può affermare che, essendo la saldatura un processo molto rischioso per la salute degli operatori, è importante che sia effettuata una corretta valutazione dell'esposizione dell'area occupazionale seguendo le indicazioni fornite da EN 689:2019, ma è altresì importante che siano adottate tutte le misure possibili e necessarie di prevenzione e protezione, che possono notevolmente fare la differenza sull'effettivo grado di esposizione a cui sono soggetti i lavoratori.

Non è affatto da sottovalutare l'esposizione al cromo nelle operazioni di saldatura di manufatti in acciaio inox. Effettuando una speciazione, si è rilevato che la quantità di Cr(VI) è preoccupante per il tipo di attività studiata, significativamente superiore al TLV fissato dall'ACGIH di 0,2 µg/m³. Inoltre, se dall'attività prevista si presumono concentrazioni di Cr(VI) minori a quelle qui misurate, si consiglia di utilizzare un metodo analitico più sensibile di quello utilizzato nel presente elaborato. Valori di LOQ significativamente inferiori al TLV potrebbero infatti essere propri di metodiche accoppiate IC-ICP-MS.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81, “Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n.123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro” (Gazzetta Ufficiale N. 101 del 30 Aprile 2008), rev. gennaio 2022.
- [2] Guida pratica, Direttiva agenti chimici 98/24/CE, “Linee direttrici pratiche di carattere non obbligatorio sulla protezione della salute e della sicurezza dei lavoratori contro i rischi connessi con gli agenti chimici sul lavoro”, (articoli 3, 4, 5, 6 e punto 1 dell'allegato II della direttiva 98/24/CE)
- [3] T. Castellan, “Valutazione del rischio chimico in ambiente di lavoro ai sensi del D.Lgs. 81/08 - Metodologie di valutazione e di verifica dei risultati sperimentali”, Università degli studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche, 2011.
- [4] Normachem S.r.l.,”Digital Classroom- La gestione degli scenari di esposizione di sostanze e miscele Mod.1– Normativa di riferimento”, 2020.
- [5] Agenti chimici inail → INAIL, “Agenti chimici pericolosi”, istruzioni ad uso dei lavoratori, collana salute e sicurezza, 2018.
- [6]<https://www.certifico.com/sicurezza-lavoro/documenti-sicurezza/67-documenti-riservati-sicurezza/5928-dpi-criteri-di-scelta-quadro-normativo>
- [7] Regione Lombardia, Regione Toscana, Regione Emilia-Romagna, “Modello di valutazione del rischio da agenti chimici pericolosi per la salute a uso delle piccole e medie imprese (Titolo IX capo X - D.Lgs. 81/08)”.
- [8] Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008 “relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le Direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al Regolamento (CE) n. 1907/2006”
- [9] ECHA, European Chemicals Agency, <https://echa.europa.eu/it/> - <https://echa.europa.eu/it/regulations/clp/understanding-clp> - <https://echa.europa.eu/it/oel>;
- [10] INAIL, “Conoscere il rischio, Agenti chimici/Regolamento CLP, Indicazioni di pericolo”, 2021.
- [11] INAIL, “Conoscere il rischio, Agenti chimici/Regolamento CLP, Consigli di prudenza”, 2021.
- [12] INAIL, “Conoscere il rischio, Agenti chimici/Regolamento CLP, Pittogrammi”, 2021.
- [12]<https://www.certifico.com/chemicals/169-consulting/trasporto-merci-pericolose/documenti-merci-pericolose/documenti-riservati-trasporto-adr/11330-marcatura-ed-etichettatura-colli-adr-non-adr-e-clp>;

- [13] <https://www.corsisicurezza.it/blog/regolamento-clp-pittogrammi-etichettatura.htm>
- [14] <https://www.reach.gov.it/reach-sintesi>
- [15] Normachem S.r.l, “Digital Classroom – “La valutazione del Rischio Chimico in azienda”,2019.
- [16] Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 18 dicembre 2006 “concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la Direttiva 1999/45/CE e che abroga il Regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il Regolamento (CE) n.1488/94 della Commissione, nonché la Direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le Direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE”
- [17] L. Campisi, “Proposta di un indice globale di gestione del rischio chimico per orientare le aziende nella programmazione di budget e delle risorse umane”, Università degli Studi di Pisa, Dipartimento di Medicina Clinica e Sperimentale Dipartimento di Patologia Chirurgica, Medica, [17] Molecolare e dell'Area Critica Dipartimento di Ricerca Traslazionale, Nuove Tecnologie in Medicina e Chirurgia, 2014.
- [18] Regolamento (UE) 2020/878 della commissione del 18 giugno 2020 che modifica l'allegato II del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH).
- [19] C. Govoni, Gruppo di lavoro “Rischio Chimico” – Regione Emilia-Romagna Coordinamento Tecnico della Prevenzione nei Luoghi di Lavoro delle Regioni e delle Province autonome, SPISAL Dipartimento di Sanità Pubblica Azienda USL di Modena, “Il rischio chimico irrilevante per la salute. Gli orientamenti da osservare nel processo di valutazione del rischio chimico per la salute dei lavoratori”.
- [20] Commissione Consultiva Permanente per la Salute e Sicurezza sul Lavoro, “Criteri e strumenti per la valutazione e la gestione del rischio chimico negli ambienti di lavoro ai sensi del D.Lgs. n. 81/2008 e s.m.i. (Titolo IX, Capo I “Protezione da Agenti Chimici” e Capo II “Protezione da Agenti Cancerogeni e Mutageni”), alla luce delle ricadute del Regolamento (CE) n. 1907/2006 (Registration Evaluation Authorisation Restriction of Chemicals - REACH), del Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Classification Labelling Packaging - CLP) e del Regolamento (UE) n. 453/2010 (recante modifiche all'Allegato II del Regolamento CE 1907/2006 e concernente le disposizioni sulle schede di dati di sicurezza)”, 2012.

- [21] Sistema Nazionale per la Protezione dell’Ambiente, “Manuale per la valutazione del rischio da esposizione ad agenti chimici pericolosi e ad agenti cancerogeni e mutageni”, terza revisione, Delibera del Consiglio SNPA – Seduta del 01.08.2017. Doc.n.18/17, 2017.
- [22] UNI EN 482:2021 – Esposizione nei luoghi di lavoro – Procedure per la determinazione della concentrazione degli agenti chimici – Requisiti prestazionali di base.
- [23] P.Gallo, “Particolato aerodisperso da attività agroforestali e sistemi di contenimento”, Università degli studi della Tuscia di Viterbo, Dipartimento di Scienze e Tecnologie per l’Agricoltura, le Foreste, la Natura e l’Energia, 2014.
- [24] UNI EN 689:2019 – Atmosfera nell’ambiente di lavoro – Misura dell’esposizione per inalazione agli agenti chimici – Strategia per la verifica della conformità coi valori limite di esposizione professionale.
- [25] Normachem S.r.l., “Digital Classroom – I nuovi valori limite secondo la Norma UNI: EN 689/2018”, 2020.
- [26] Tecnosib S.r.l., laboratorio industriale ricerche ambientali, “Introduzione alla nuova norma UNI EN 689:2018 – Atmosfera nell’ambiente di lavoro – Misura dell’esposizione per inalazione degli agenti chimici – Strategia per la verifica della conformità coi valori limite di esposizione occupazionale”, 2018.
- [27] SPISAL AULSS 12 Veneziana, LIATF AULSS 12 Veneziana, “Rischi lavoratori da polveri aerodisperse: prevenzione nelle attività di movimentazione merci polverulente in ambito portuale”, 2014.
- [28] G. Marina La Vecchia, “Le nuove tecniche di saldatura e rischi per la salute- Rischi sanitari della saldatura SUVA”, Università di Brescia, Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale, 2013
- [29] IARC, “Saldatura, triossido di molibdeno e ossido di stagno di indio”, Monografie IARC sulla valutazione dei rischi cancerogeni all’uomo n.118, 2018.
- [30] A. Corulli, M. Sarnico, P.Paglierini, “Saldatura: Fattori Di Rischio E Patologie”, Università degli Studi di Brescia, Facoltà di Medicina E Chirurgia, , Scuola di Specializzazione in Medicina del Lavoro, Direttore: Prof. L. Alessio.
- [31]<https://www.siderarco.com/web/catalogo.asp?nomecategoria=Elettrodi%20acciaio%20inossidabile>
- [32] UNI EN ISO 3581:2016, “Materiali d'apporto per saldatura - Elettrodi rivestiti per la saldatura manuale ad arco di acciai inossidabili e resistenti ad alta temperatura – Classificazione”, 2016.
- [33] UNI EN 10020:2001, “Definizione e classificazione dei tipi di acciaio”, 2001.

- [34] UNI EN ISO 10882-1:2012, “Salute e sicurezza in saldatura e nelle tecniche connesse - Campionamento delle particelle in sospensione e dei gas nella zona respiratoria del saldatore - Parte 1: Campionamento delle particelle aerodisperse”, 2012.
- [35] C.Acari, M. Mazzari, “Saldatura e verniciatura – Valutazione del rischio”, Servizio Sanitario Regionale Emilia-Romagna, Azienda Unità Sanitaria Locale di Piacenza, 2011.
- [36] Spsal AUSL di PC, Arcari C. e coll., “Esposizione a fumi di saldatura – Criteri operativi per valutarne l’intensità, tratto da: piano di promozione e assistenza “lavoro rischio salute””. 2012.
- [37] M.Stanislawski, B.Janasik, R.Kuras, B.Malachowska, T.Halatek, W.Wasowicz, “Assessment of occupational exposure to stainless steel welding fumes – A human biomonitoring study”, 2020.

ALLEGATO A

SVILUPPO DI UN FOGLIO DI CALCOLO PER LA VALUTAZIONE DI CONFORMITA' SECONDO NORMA EN 689:2019

Utilizzando Microsoft Excel®, è stato realizzato ed è attualmente in fase di validazione un semplice codice che permetta di giungere alla valutazione della conformità dell'esposizione per inalazione ad agenti chimici, secondo quanto indicato dalla norma EN 689:2019. In base al numero di misurazioni sperimentali effettuate, al valore di LOQ della procedura analitica e al pertinente TLV, l'applicativo esegue quanto segue:

1) Analisi dei dati inferiori al LOQ.

2) Verifica dell'appartenenza dei lavoratori allo stesso SEG:

a) test di Levene, per la verifica dell'omogeneità delle varianze. È necessario, prima di verificare se i lavoratori appartengano o meno allo stesso SEG tramite l'analisi della varianza, comprendere se siano verificate le assunzioni imposte da essa;

b) analisi della varianza:

- analisi della varianza (ANOVA). Se le assunzioni sono rispettate, viene eseguita l'ANOVA, un test parametrico che consiste nello scomporre in diverse componenti la variazione totale osservata. A ciascuna componente è attribuita una variabile specifica in modo da poter attribuire ad ognuna di esse il contributo alla variabilità totale.

- analisi della varianza per ranghi (test di Kruskal-Wallis). Se il test di Levene indica che l'assunzione dell'omogeneità delle varianze non è rispettata allora il programma procede eseguendo il test di Kruskal-Wallis, un test non parametrico che viene effettuato sui ranghi delle osservazioni.

Il risultato dei test dell'analisi della varianza può essere:

- I lavoratori non appartengono allo stesso SEG. E' quindi necessario eseguire nuove misure.
- I lavoratori appartengono allo stesso SEG.

3) Test di Huber. Rivela eventuali dati anomali.

4) Test di Shapiro-Wilk, per la determinazione della distribuzione dei dati (se normale o log normale).

5) Attribuzione di un valore pesato ai dati risultati inferiori al LOQ. Sulla base della probabilità P_k viene identificato uno z-score. Il logaritmo dell'esposizione, se la distribuzione si presenta log normale (o l'esposizione stessa, se la distribuzione è normale) viene regredito sul punteggio z per le esposizioni superiori al LOQ, utilizzando una tecnica

di regressione lineare dei minimi quadrati. Il coefficiente di regressione e l'intercetta identificano, per la distribuzione log normale, il logaritmo naturale della deviazione standard geometrica e il logaritmo naturale dell'esposizione media geometrica (*equazione a*). Per la distribuzione normale, i parametri della retta di regressione identificano la deviazione standard e la media aritmetica dell'esposizione (*equazione b*).

equazione a: $\ln(\text{esposizione}) = aZ + b$
dove: $a = \ln(\text{GSD}), b = \ln(\text{GM})$

equazione b: $\text{esposizione} = aZ + b$
dove: $a = \text{AM}, b = \text{SD}$

6) Test preliminare per la valutazione dell'esposizione

a) Se tutti i risultati sono inferiori a:

- 1) 0,1 OELV per una serie di tre misurazioni dell'esposizione, o
- 2) 0,15 OELV per una serie di quattro misurazioni dell'esposizione, o
- 3) 0,2 OELV per una serie di cinque misurazioni dell'esposizione

si considera che l'OELV non sia superato e la valutazione preliminare porta ad giudizio di **conformità**.

b) Se uno dei risultati è maggiore dell'OELV, si considera che l'OELV sia superato: la valutazione è quindi di **non conformità**.

c) Se un risultato è superiore al valore di 0,1 OELV (set di tre risultati) o di 0,15 OELV (set di quattro risultati) o di 0,2 OELV (set di cinque risultati) e tutti gli altri risultati sono inferiori all'OELV, si conclude con "**nessuna decisione**". In questa situazione devono essere effettuate ulteriori misurazioni dell'esposizione (che richiedono almeno un totale di sei misurazioni) al fine di disporre di una procedura solida sotto il profilo statistico, così come applicato nella presente tesi.

7) Test statistico: se il risultato del test preliminare è "nessuna decisione", viene calcolata la variabile U_R dal set di parametri, che verrà confrontata successivamente con un valore tabulato U_T .

- se U_R è maggiore o uguale a U_T , si conclude che l'esposizione è conforme all'OELV, giudizio di **conformità**;

- se U_R è minore di U_T , si conclude per la **non conformità**.

8) Valutazione periodica: utilizzando la media geometrica (GM) o la media aritmetica (AM) delle misurazioni, a seconda se si tratti di una distribuzione lognormale o normale, viene definito il periodo entro il quale è necessario aggiornare la valutazione.

TLV	500	0	ESPOSIZIONE FINALE Distribuzione normale		TEST PRELIMINARE					
LOQ	0,0400	0			N confronto DECISIONE					
TOT DATI	7				DATI > TLV	TLV	500	ESEGUI TEST PRELIMINARE		
DATI < LOQ	0				7	20% TLV	100	NESSUNA DECISIONE		
DATI > LOQ	7									
TEST DI HUBER		Nessun valore anomalo								
TEST DI SHAPIRO WILK					TEST STATISTICO Distribuzione normale					
NORMALITA'	W oss	0,956667205	3,5371	3,5371	GM	157,1034	AM	163,323		
Non posso rigettare la normalità			116,1694	116,1694	LN(GM)	5,0569	LN(AM)	5,096		
LOG NORMALITA'	W oss	0,694926362	130,5886	130,5886	GSD	3,6092	SD	93,493		
Rigetto la log normalità			158,1817	158,1817	LN(GSD)	1,2835	LN(SD)	4,538		
Distribuzione normale			188,5317	188,5317	UR	0,9020	UR	3,601		
			206,0206	206,0206	UT 2,12					
			289,6253	289,6253	GIUDIZIO DI CONFORMITA' CONFORME !					
VALUTAZIONE DELLA CONFORMITA' SECONDO EN 689:2019					VALUTAZIONE PERIODICA 18 MESI					
					RESET					

Estratto del foglio di calcolo Excel®. – Esecuzione del test di Huber, del test di Shapiro-Wilk, dell'attribuzione di un valore ai dati inferiori al LOQ, del test preliminare e del test statistico.