



a.s.l. 8
CHIERI

PROGETTO DI RICERCA SANITARIA FINALIZZATA

(D.G.R. N. 23-26314 DEL 21.12.1998)

**VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE AD AMINE AROMATICHE,
NEL COMPARTO DELLE TINTO-STAMPERIE
DEL TERRITORIO DELL' ASL 8, FINALIZZATA ALLA
PREVENZIONE DI PATOLOGIE NEOPLASTICHE
NEI LAVORATORI**

Luglio 2001

Responsabile del progetto: O. Argentero *

Ricercatore corresponsabile: M. Fontana **

***Collaboratori: A. Griffa *, E. Antonioli *, F. Balsamo *, S. Barboni *, L. Scaturro *,
M. Clemente **, C. Bertello **, G. Sanvido **, G. Melchionna **.***

(*) A.S.L. 8 Chieri (TO) – Servizio Prevenzione e Sicurezza degli Ambienti di Lavoro

(**) ARPA PIEMONTE Dipartimento Subprovinciale. di Grugliasco (TO) – Area Tematica Ambienti di Lavoro

1. INTRODUZIONE

Il progetto trae origine da un programma di interventi nel comparto delle tintostamperie di una area industriale nei pressi di Torino, finanziato dall'Assessorato alla Sanità della Regione Piemonte, ed è mirato alla prevenzione delle patologie neoplastiche nei lavoratori, relativamente al rischio di esposizione ad agenti cancerogeni presenti nei coloranti utilizzati.

Il programma ha previsto:

- identificazione di criteri uniformi di prelievo dei coloranti in uso, previo esame delle relative schede tossicologiche, considerando , per ognuno dei prodotti esaminati :
 - composizione chimica dichiarata (sono stati selezionati prodotti contenenti azoderivati),
 - quantità di utilizzo,
 - variabilità nel colore,
 - provenienza commerciale;
- attività di vigilanza, nei reparti di preparazione coloranti (cucine colori),
- compilazione di una check-list, per la descrizione degli impianti e degli ambienti di lavoro,
- prelievo di campioni di coloranti in uso, presenti nei magazzini delle ditte al momento del sopralluogo;
- analisi dei campioni per la ricerca di alcune amine aromatiche,

Il progetto ha interessato ventitré aziende di utilizzo e sedi di produzione e commercializzazione di coloranti, per un totale di circa centodue campioni di coloranti prelevati.

2. ATTIVITA' DI SORVEGLIANZA NEI LUOGHI DI LAVORO

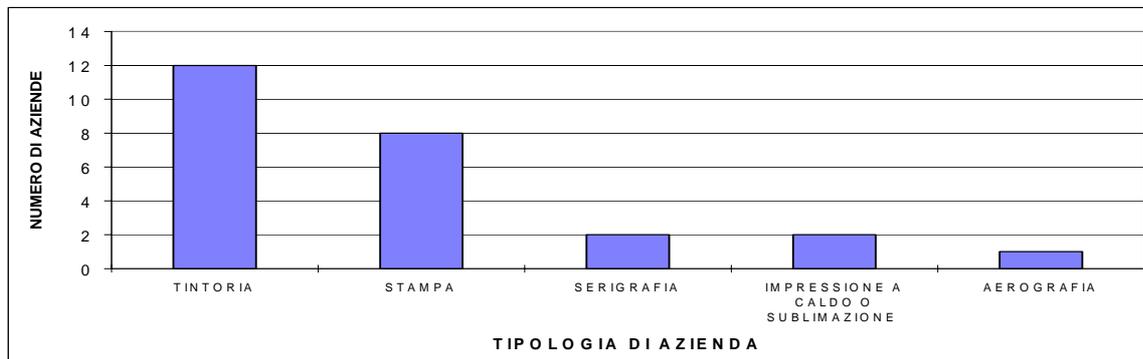
L'elenco delle ditte è stato ricavato dagli archivi esistenti presso il Servizio Prevenzione e Sicurezza degli Ambienti di Lavoro e dalle fonti informative dell'INAIL.

Le aziende coinvolte nell'indagine effettuano lavorazioni che comportano l'impiego di coloranti per tessuti, seguendo tecnologie di tipo diverso:

- **tintoria**
- **stampa**
- **serigrafia**
- **aerografia**
- **impressione a caldo (sublimazione)**

I diversi processi di tintura ordinati per numero di aziende sono illustrati nel grafico a).

Grafico a)



A) La **tintoria** consiste in un trattamento con “bagno di tintura”, cioè una soluzione o dispersione di colorante (in polvere) in prodotti ausiliari, portato all’ebollizione per circa 60 minuti.

La tintura del **filato in rocche** avviene all’interno di apparecchi a pressione (autoclavi) dove le rocche sono infilate in tubi forati che assicurano la circolazione del bagno in modo omogeneo.

Nella tintura del filato **in matasse**, procedimento meno diffuso del precedente, le matasse vengono fatte ruotare nel bagno di tintura mediante un aspo rotante sul quale le medesime sono infilate.

La tintura del **tessuto in pezza** avviene in macchine per tintura chiamate “Jigger”, dove il tessuto si avvolge e si svolge in modo alternato su due rulli assumendo così il colorante dal bagno, oppure all’interno di “Siluri” (autoclavi) dove la pezza viene avvolta su un supporto forato che consente la circolazione del bagno di tintura attraverso il tessuto.

B) La **stampa** consiste nell’imprimere le immagini sul tessuto mediante apposite macchine, utilizzando le “paste da stampa” formate da un pigmento (generalmente allo stato liquido) mescolato con un solvente (per lo più acqua), prodotti addensanti ed altri ausiliari.

La stampa **a quadri** consiste nell’applicare sul tessuto i coloranti in pasta mediante i quadri (telai in tessuto molto leggero dove sono ricavati i disegni): necessita un quadro per ogni colore. I quadri lasciano passare la pasta solo nei tratti corrispondenti ai disegni, sotto la pressione di una lama detta “racla”.

La **stampa a cilindri**, invece, è un sistema di stampa in continuo in cui i cilindri in rotazione depositano la pasta da stampa sul tessuto secondo i motivi del disegno inciso sul cilindro (occorre un cilindro per ogni colore).

C) La **serigrafia** è un procedimento di stampa nel quale si utilizza uno schermo attraverso il quale la pasta da stampa viene trasferita direttamente sul tessuto soltanto in corrispondenza delle zone che costituiscono il disegno.

D) La **aerografia** è una tecnica eseguita manualmente che consiste nello spruzzare il colorante in fase liquida sul tessuto mediante apposita pistola a spruzzo chiamata “aerografo”, mentre con l’altra mano viene tenuta una mascherina nella quale è inciso il disegno. Viene effettuata su tessuti leggeri.

E) Nella **impressione a caldo** i tessuti vengono accoppiati con carte che portano i disegni colorati: per effetto del calore i disegni si trasferiscono dalla carta al tessuto (**sublimazione**).

2.1. INTERVENTO ISPETTIVO

Nel corso degli interventi ispettivi condotti nelle singole aziende si è proceduto al campionamento dei prodotti in uso, secondo i criteri già espressi, e contemporaneamente si è condotto un sopralluogo “mirato” nei **locali di stoccaggio** e nei locali comunemente denominati “**cucina colori**”, dove i coloranti vengono pesati e disciolti per la preparazione dei bagni di tintura o delle paste da stampa.

L’ispezione veniva condotta seguendo una **check list**, ideata a tale scopo e allegata alla presente relazione, nella quale venivano presi in considerazione gli aspetti igienico-sanitari dei locali interessati, le caratteristiche delle postazioni di pesatura dei coloranti, le modalità di preparazione del bagno di tintura o delle paste da stampa, nonché l’utilizzo dei dispositivi di protezione individuali.

I **principali rischi** cui sono esposti gli addetti alle mansioni specifiche derivano dal **contatto cutaneo** o dall’**inalazione** di prodotti nocivi che possono essere presenti sulle superfici dei locali di lavoro (pavimenti, pareti, banchi e scaffalature) oppure possono diffondersi nell’ambiente circostante sotto forma di polveri o di vapori.

Le operazioni a maggior rischio nella manipolazione dei coloranti sono le seguenti:

- **pesatura su bilancia** dei coloranti in polvere o liquidi, che viene effettuata in genere manualmente utilizzando attrezzi del tipo “a paletta”; nel corso dell’operazione spesso si diffondono nell’ambiente polveri oppure vapori che possono raggiungere le vie respiratorie degli addetti.
- **dissoluzione del colorante** per la preparazione del bagno di tintura che può dar luogo ad esalazioni nocive.
- **miscelazione del pigmento** con altri ingredienti per la preparazione delle paste da stampa, anche in questo caso può verificarsi lo sviluppo di inquinanti aerodispersi.

In **due** aziende visionate le operazioni di dosaggio e di mescolamento dei preparati avvengono invece in **impianto automatico** e pertanto non è necessario l’intervento manuale dell’operatore: ne deriva che gli addetti hanno esclusivamente il compito di comandare gli impianti e non vengono in contatto diretto con i coloranti.

In tabella a) sono illustrate le principali carenze riscontrate nelle aziende oggetto dell'indagine, riferibili a precise violazioni alle norme in materia di igiene e sicurezza del lavoro.

Tabella a) : Carenze riscontrate in materia di igiene e sicurezza del lavoro

| AZIENDE ISPEZIONATE N° 23 | | |
|---|--------------------------|--|
| CARENZE IN MATERIA DI IGIENE E SICUREZZA | NUMERO DI AZIENDE | VIOLAZIONI |
| Altezza locali | 3 | art. 6 DPR 303/56 |
| Ricambio aria generale | 9 | art. 9 DPR 303/56 |
| Superfici non lavabili (pavimenti, pareti, banchi di lavoro, scaffali) | 14 | art. 15 DPR 303/56 |
| Mancanza sistemi di aspirazione localizzata (pesatura /dissoluzione) | 19 | artt. 20 e 21 DPR 303/56 |
| Pulizia locali e attrezzature | 10 | art. 15 DPR 303/56 art. 371 DPR 547/55 |
| Chiusura dei contenitori | 9 | art. 18 dpr 303/56 |
| Dispositivi di Protezione Individuale | 14 | art. 43 D.L.gs 626/94 art. 378 DPR 547/55 |
| Rischio meccanico da attrezzature | 7 | artt. 41 - 68 - 70 DPR 547/55 art. 35 D.L.gs 626/94 |
| Magazzino e deposito (locali / superfici / stoccaggio prodotti) | 10 | disposizioni |

Per eliminare le situazioni di rischio evidenziate nelle “**cucine colori**” sono state impartite le opportune prescrizioni al sensi del D. lgs 758/94:

- **altezza dei locali inferiore ai 3.00 metri:** rifacimento dei locali o spostamento della lavorazione in locali idonei
- **ricambio generale dell'aria:** potenziamento del ricambio dell'aria mediante nuove aperture o impianti di ventilazione forzata

- **superfici non lavabili (pavimenti/pareti/banchi di lavoro/scaffalature):** copertura pavimenti e pareti mediante piastrelle oppure materiali di rivestimento lavabili; sostituzione o trattamento delle attrezzature con prodotti lavabili
- **mancanza aspirazione localizzata sulle postazioni di pesatura e dissoluzione dei coloranti:** installazioni di sistemi di aspirazione localizzata in corrispondenza di bilance e mescolatori di vario tipo: a cappa, bocchette aspiranti con tubi flessibili o snodabili, pareti aspiranti, banco aspirato)
- **pulizia dei locali e delle attrezzature:** ripristino delle condizioni di pulizia di pavimenti, banchi di lavoro, piano di bilance
- **chiusura dei contenitori dei coloranti:** chiusura del coperchio dei contenitori originali (scatole in cartone o barattoli), secchi contenenti le paste da stampa conservati in armadio o box aspirato
- **utilizzo dei dispositivi di protezione individuali:** guanti, calzature, mascherine, indumenti
- **rischio meccanico da attrezzature (mescolatori a vasca e ad immersione):** dispositivi di sicurezza che determinano l'arresto dell'organo lavoratore (microinterruttore sul coperchio del mescolatore a vasca, sistema a baffo sul miscelatore ad immersione o altri dispositivi)

Per quanto concerne i **locali di deposito o magazzini** sono state prese in considerazione le caratteristiche dei locali e le modalità di stoccaggio dei prodotti.

In questi casi sono state generalmente impartite delle **disposizioni** per migliorare i locali da punto di vista igienico e realizzare uno stoccaggio razionale dei prodotti.

In tre aziende ispezionate non sono state riscontrate violazioni di nessun tipo.

3. RICERCA DELLE AMINE AROMATICHE SUI COLORANTI

3.1. METODI ANALITICI

Questa fase del progetto è stata svolta dai laboratori strumentali del Dipartimento Subprovinciale A.R.P.A. di Grugliasco. I composti oggetto di determinazione analitica sono stati individuati secondo priorità basate sui seguenti criteri: nocività degli agenti stessi, congruenza con gli azoderivati presenti nei coloranti, applicabilità alle metodologie analitiche impiegate, reperibilità degli idonei standards. L'analisi in gascromatografia-spettrometria di massa sugli estratti finali è stata mirata alla ricerca delle amine aromatiche elencate in tabella 1).

L'assenza di metodi specifici per la determinazione di amine aromatiche, in matrici complesse quali sono i coloranti, ha reso necessaria una ricerca bibliografica per l'identificazione di metodiche utilizzabili per analisi in GC-MS/SIM (single ion monitoring).

Sono state prese in considerazione le due metodiche riportate in bibliografia; quella di *Chung-Shang* per la parte riguardante la preparazione e purificazione, quella di *Scholz-Palanschek* per la fase di estrazione e determinazione finale. Non è stata seguita l'intera procedura di *Chung-Shang* per la non disponibilità di alcune parti strumentali, nonché per ottenere una maggiore specificità delle determinazioni, ottenibili solo con tecniche di spettrometria di massa. Per la validazione del metodo sono state eseguite prove di recupero su campioni di coloranti addizionati con quantità note di amine aromatiche.

3.1.1. Preparazione del campione

I campioni di coloranti si presentano sotto forma polverulenta, pastosa o liquida.

Un'aliquota del campione (0.1 g ca.) viene disciolta in acqua e, previa correzione a pH 6 (HCl 0.01N), si porta a volume in matraccio tarato da 100 ml. Si prelevano 10 ml di soluzione e si filtrano con cartuccia Sax, che viene successivamente eluita con 4 ml di soluzione tampone acetato (0.1M). Uniti i due eluati si aggiunge acqua fino a 100 ml finali e si corregge a pH10-11 con NaOH (1M). Si versa quindi in un imbuto separatore e, dopo aggiunta di tre grammi di NaCl, si eseguono tre estrazioni con aliquote di 10 ml di diclorometano, si riuniscono gli estratti e si disidrata con Na₂ SO₄ anidro. Infine, si concentra ad un volume pari ad 1 ml in evaporatore rotante ad una temperatura inferiore ai 40°C.

3.1.2. Analisi strumentale

L'analisi è effettuata in gas-cromatografia/spettrometria di massa utilizzando la seguente strumentazione: gascromatografo HP5890; spettrometro di massa quadrupolare HP5989, operante in impatto elettronico 70EV; acquisizione in Single Ion Monitorig (SIM), con due – tre ioni caratteristici per singola sostanza; colonna utilizzata HP5 MS 30 mt x 0.25 mm (ø interno) x 0.25 µm di spessore di film.

3.1.3. Condizioni cromatografiche

Temperatura iniettore 275°C; temperatura transfer line 300°C; temperatura sorgente 200°C; temperatura quadrupolo 100°C; programma di temperatura del forno GC 70°C per 2'; 8 °C/min fino a 260°C; isoterma finale di 15'. Iniezione spittles di 5 µl in programmata di pressione.

Le prove di recupero eseguite hanno fornito i seguenti risultati: o-Toluidina 77%;
p-Cloroanilina 76%;
p-Cloro-o-Toluidina 71%;
2-naftilamina 64%.

3.2. RISULTATI ANALITICI OTTENUTI

A partire dal D. Lgs. 626/94 (Titolo VII, art. 61) e dal D. M. 28 gennaio 1992 (Allegato 1, Tabella VI), è stato formulato un criterio per una prima definizione di classi di rischio, come riportato in Tabella b).

| Tabella b). Definizione delle classi di rischio | |
|--|--------------------------|
| <i>Σ amine aromatiche</i> | <i>Classe di rischio</i> |
| < Limite Rilevabilità | 1 |
| 0-100 mg/kg | 2 |
| 100-1000 mg/kg | 3 |
| > 1000 mg/kg | 4 |

I risultati analitici sono stati espressi con un valore corrispondente alla sommatoria delle concentrazioni di amine aromatiche rilevate. I campioni sono stati classificati secondo una scala ordinale, come riassunto in tabella 4) ed illustrato in figura 1).

Si è riscontrata la presenza di amine aromatiche nel 34% dei campioni in esame. In particolare il 30% dei campioni risulta appartenere alla seconda classe di rischio in quanto la concentrazione di amine aromatiche

presenti è compresa nell'intervallo da 0 a 100 mg/Kg. Il 3% dei campioni esaminati ricade nella terza classe di rischio e cioè con concentrazioni che variano da 100 a 1000 mg/Kg. Solo un campione è risultato compreso nella classe a maggior rischio (4), poiché la concentrazione riscontrata è pari a 1028 mg/Kg.

In questo caso si verifica il superamento del valore di 0.1 % (percentuale in peso di agente cancerogeno nel preparato), condizione che imporrebbe la classificazione del prodotto nella categoria degli agenti cancerogeni, ai sensi del D.Lgs. 626/94.

Gli agenti cancerogeni rilevati sul totale dei campioni sono quattro e nella tabella 5) è riportata la percentuale di presenza e la classe di rischio corrispondente per i campioni in cui sono stati riscontrati.

4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti confermano l'utilità di un metodo analitico sensibile e nel contempo applicabile con strumentazioni analitiche di ormai grande diffusione, come la GC-MS, per il controllo di qualità dei coloranti relativamente alla presenza di impurezze che possono comportare tuttora rischi di esposizione per gli operatori delle aziende tintorie, ma anche per i consumatori dei materiali soggetti a tintura.

Si è potuto constatare come i prodotti appartenenti alle classi di rischio più elevate siano tendenzialmente di provenienza commerciale italiana, forniti principalmente da aziende di piccole dimensioni; tale indicazione suggerisce l'opportunità di verifiche da parte degli organi competenti o da parte delle aziende stesse sulla qualità delle materie prime importate e dei relativi processi di sintesi.

Per quanto riguarda la verifica degli adeguamenti alle prestazioni impartite, si è potuto constatare come in tutte le aziende gli interventi di bonifica prescritti siano stati realizzati, anche se in alcuni casi l'adeguamento alle prescrizioni è avvenuto con ritardo rispetto ai termini dettati.

Si esprime, quindi, soddisfazione in merito all'efficacia dell'intervento svolto, sia rispetto alla bonifica dei luoghi di lavoro, sia per una migliore tutela della salute dei lavoratori.

Inoltre, l'intervento capillare nelle aziende del comparto produttivo ha favorito un trattamento di maggiore equità verso le imprese coinvolte.

Bibliografia

1. B. Scholz, N. Palanschek: "*The determination of substituted aromatic amines in water and sediment samples*"- Institut Fresenius GmbH, Im Maisel 14, D-6204 Taunusstein-Neuhof, FRG Pubblicato in: Fresenius Z AnalChem (1988) 331:282-289
2. Chung-Shin Lu, Shang-Da Huang: "*Trace determination of aromatic amines or phenolic compounds in dyertuffs by high-performance liquid chromatography with on-line preconcentration*". Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu 30043, Taiwan, Pubblicato in: Journal of Chromatography A, 696 (1995) 201-208

Allegati:

Tabella 1: Amine aromatiche ricercate e loro classificazioni.

Tabella 2: Riepilogo dei campioni analizzati

Tabella 3: Riepilogo dei campioni nei quali si è riscontrata la presenza di amine aromatiche

Tabella 4: Distribuzione percentuale dei campioni nelle classi di rischio

Tabella 5: Amine aromatiche rilevate nell'analisi: percentuale di presenza e classi di rischio

Figura 1: Distribuzione % dei campioni nelle relative classi di rischio

Figura 2: Amine aromatiche rilevate: % di occorrenza

Figura 3: Amine aromatiche rilevate: campioni di presenza e relative classi di rischio

Check list "Cucine Colori"