

SERVIZIO SANITARIO REGIONALE
EMILIA-ROMAGNA
Azienda Unità Sanitaria Locale di Reggio Emilia

Seminario

L'ESPOSIZIONE A CANCEROGENI PROFESSIONALI (Cromo e Nichel) NEL TAGLIO LASER DI ACCIAIO INOX : PROBLEMI E SOLUZIONI



Modalità di controllo dell'esposizione professionale a cromo e nichel

REGGIO EMILIA 06/12/2016

Patrizia Ferdenzi, William Montorsi

SPSAL - AUSL di RE in collaborazione con CNA RE – LAPAM RE e MO –
UNINDUSTRIA RE e Fiom CGIL RE

Taglio laser

Il laser costituisce la fonte di energia sotto forma di fascio di radiazioni elettromagnetiche che ha come caratteristiche la monocromaticità, la coerenza e la bassissima divergenza.

Il raggio laser fornisce un sorgente concentrata di calore (20.000°C) che causa la fusione localizzata del materiale nel punto di impatto del fascio.

Il taglio laser opera per fusione (*melt & blow* o *reactive melting*) e/o vaporizzazione, ed è sempre assistito da insufflazione di gas nel punto di taglio per:

- espellere il materiale fuso
- proteggere il sistema ottico da calore e materiale fuso
- raffreddare il pezzo intorno al punto di taglio, per ridurre la zona termicamente alterata (ZTA)
- aumentare la potenza, se assistito a ossigeno (ossitaglio).

Caratteristiche della tecnologia sono la velocità e la qualità.

Agenti chimici presenti nei fumi da taglio laser

Durante il taglio laser, in particolare di acciai inox, per effetto del calore si liberano aerosols che condensano in fumi con composizioni complesse che possono contenere

ossidi metallici (ferro, manganese, zinco, **cromo esavalente e trivalente, nichel**, cobalto, cadmio, piombo, titanio, vanadio derivati dai metalli soggetti al taglio laser) derivati dall'ossidazione dei metalli prodotti per combustione a contatto con l'aria

oltre a gas quali l'ozono, gli ossidi di azoto, il monossido di carbonio, ma anche aldeidi e/o idrocarburi policiclici aromatici derivati dalla degradazione di oli, grassi, solventi presenti sulla superficie dei metalli da tagliare.

Concentreremo la nostra attenzione sugli *ossidi di cromo e di nichel* , in cui i metalli possono avere diversi stati di ossidazione, che si possono formare durante le operazioni di Taglio inox, a causa delle alte temperature.

Cancerogeni presenti nei fumi da taglio laser

I composti del **cromo con stato di ossidazione VI** come gruppo di composti (Index number 024-017-00-8, ad eccezione del bario cromato e dei composti specificati nell'allegato VI) sono classificati cancerogeni per via inalatoria di categoria 1B dal Regolamento CE 1272/2008 (CLP). Sono anche classificati come allergizzanti per via cutanea.



Carc. 1B	H350i	GHS08
Skin Sens. 1	H317	GHS07
Aquatic Acute 1	H400	GHS09
Aquatic Chronic 1	H410	Dgr

Sono inoltre classificati cancerogeni di classe 1 (cancerogeno per l'uomo) dalla IARC (International Agency for Research on Cancer, ente francese) anche nella revisione del 2011.

La ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) associa i composti del cromo esavalente alla categoria A1, cancerogeno riconosciuto per l'uomo.

Cancerogeni presenti nei fumi da taglio laser

Tra i composti del nichel, gli ossidi di nichel (nichel biossido N. CAS 12035-36-8 e nichel ossido N. CAS 1313-99-1), sono classificati cancerogeni per via inalatoria di categoria 1A dal Regolamento CLP; sono classificati inoltre come allergizzanti per via cutanea. Nel Regolamento CLP non esiste una classificazione per i composti del nichel come gruppo in generale.



Carc. 1A STOT RE 1 Skin Sens. 1 Aquatic Chronic 4	H350i H372** H317 H413	GHS08 GHS07 Dgr
--	---------------------------------	-----------------------

La IARC attribuisce all'intera classe di «composti del nichel» la classificazione 1 (cancerogeno per l'uomo) . Non tutte le sostanze appartenenti alla classe sono considerate e valutate singolarmente dalla IARC (ad esempio il nichel biossido non è compreso nella lista di composti di classe 1).

L'ACGIH americana associa i composti inorganici del nichel insolubili (come il nichel ossido) alla categoria A1, cancerogeno riconosciuto per l'uomo, quelli solubili alla categoria A4, non classificabile come cancerogeno per l'uomo causa dati insufficienti.

Cancerogeni presenti nei fumi da taglio laser

I composti del cromo esavalente (Cr VI) sono di solito classificati come solubili o insolubili in acqua.

Sono solubili in acqua, ad esempio, il **triossido di cromo (CrVI)**, il potassio cromato, il sodio cromato. E' insolubile in acqua **l'ossido di cromo III** e il cromo metallo.

Il cromo esavalente è presente nei fumi di saldatura e taglio Laser sostanzialmente come specie solubile.

Tra i composti del nichel insolubili in acqua si trova il **nichel ossido**, che è una delle forme bivalenti del nichel (Ni II) più stabile.

Agenti cancerogeni e DLgs 81/08

<< 1. Agli effetti del presente Decreto si intende per:

a) agente cancerogeno:

- 1) una sostanza o 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;
- 2) una sostanza, miscela o procedimento menzionati all'allegato XLII del presente decreto, nonché sostanza o miscela liberate nel corso di un processo e menzionate nello stesso allegato;">>

Se il datore di lavoro non è in grado di sostituire l'agente cancerogeno o di utilizzarlo in ciclo chiuso, << provvede affinché il livello di esposizione dei lavoratori sia ridotto al più basso valore tecnicamente possibile. >>



Agenti cancerogeni e valutazione del rischio

A differenza che per gli agenti chimici, per gli agenti cancerogeni la valutazione del rischio **deve** essere effettuata valutando l'**esposizione** dei lavoratori .

<< Detta valutazione tiene conto, in particolare, delle caratteristiche delle lavorazioni, della loro durata e della loro frequenza, dei quantitativi di agenti cancerogeni o mutageni prodotti ovvero utilizzati, **della loro concentrazione.**>>

In base ai risultati ottenuti, il datore di lavoro adotta le misure preventive e protettive previste dal Capo II del DLgs 81, adattandole alle particolarità delle situazioni lavorative e definisce la periodicità delle misurazioni.

Per questo motivo è di fondamentale importanza impostare in modo corretto l'effettuazione delle misurazioni di agenti cancerogeni aerodispersi in ambiente di lavoro per valutare l'esposizione dei lavoratori.

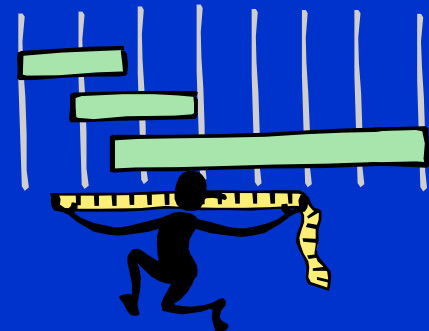
Valutazione dell'esposizione e UNI EN 689/97

- ❖ La norma UNI EN 689/97 è una norma tecnica che fornisce indicazioni per valutare l'esposizione professionale ad agenti chimici
- ❖ Descrive una strategia per confrontare l'esposizione per **inalazione** dei lavoratori con i rispettivi valori limite e una **strategia di misurazione**
- ❖ E' una delle metodiche standardizzate riportate nell'allegato XLI del DLgs 81/08
- ❖ Definisce come esposizione la presenza di un agente chimico nella **zona respiratoria** di un addetto e si esprime in termini di **concentrazione** dell'agente.

Strategia di misurazione

Le fasi più importanti definite dalla norma 689/97 sono:

- selezione degli addetti
- selezione delle condizioni di misurazione
- schema di misurazione (definizione dei tempi di campionamento)
- procedura di misurazione
- conclusione della valutazione



Selezione degli addetti

La selezione degli addetti per le misurazioni di esposizione è fondamentale nella strategia di misurazione. Come si procede?

- 👍 suddividere i lavoratori in gruppi omogenei rispetto all'esposizione (esame critico delle attività, analisi dati preliminari o preesistenti)
- 👍 eseguire un campionamento per almeno 1 lavoratore su 10 in un gruppo omogeneo (di minima...)
- 👍 esistono altri strumenti per definire il numero di campionamenti: l'appendice tecnica A del NIOSH o l'appendice D della 689/97 (almeno 6 campionamenti), a seconda della precisione attesa
- 👍 quando la media aritmetica è prossima alla metà del Valore Limite è probabile che alcuni risultati superino il Valore Limite.

Individuare gli addetti da campionare per il taglio laser



Lavorazioni automatizzate: l'operatore sta in postazioni di controllo



Manutenzione: svuotamento sacco di raccolta delle polveri fini che si formano per condensazione dei fumi (filtri a manica)



Manutenzione: asportazione materiale residuo grossolano formato dalla fusione del metallo

Selezione delle condizioni di misurazione

1. Misurazioni **rappresentative** dell'esposizione nelle condizioni di lavoro, in un numero sufficiente di giornate e durante diverse lavorazioni specifiche
2. Misurazioni realizzate prelevando campioni nella zona delle vie respiratorie (**campionamento personale**)
3. Misurazioni nelle **condizioni peggiori**, cioè quando l'esposizione è più elevata.
4. Tempi di campionamento che coprono **tutto il periodo** di lavoro o almeno **il 25% della durata di esposizione**
5. Tempi di campionamento inferiori al periodo lavorativo considerato sono possibili a condizione che gli schemi di concentrazione non cambino in modo significativo
6. Nei tempi non campionati bisogna registrare l'attività e osservare attentamente i fatti per verificare che non si siano verificati cambiamenti nelle attività lavorative.

Scegliere le condizioni di misurazione

Si possono realizzare misurazioni in un punto fisso (campionamenti ambientali) ?

Utilizzabili solo se consentono di valutare l'esposizione dell'addetto

Realizzate all'altezza vie respiratorie e immediate vicinanze

In caso di dubbio va considerato il punto a maggior rischio

**LA STIMA MIGLIORE SI HA
PRELEVANDO IN ZONA RESPIRATORIA**

Procedura di misurazione

Secondo la norma tecnica 689 dovrebbe comprendere:

- gli agenti (nel caso del taglio laser gli **ossidi di Cromo esavalente e ossidi di Nichel**)
- le mansioni da sottoporre al monitoraggio (**controllo automatico e/o manutenzione**)
- la procedura di campionamento (**personale o in punto fisso**, con che strumentazione)
- la procedura analitica
- la postazione o le postazioni di lavoro campionate
- la **durata del campionamento** (tutto il turno di lavoro o un periodo rappresentativo)
- il tempo o gli intervalli tra misurazioni (se sono necessari più campionamenti per coprire il tempo di campionamento previsto)
- i calcoli per ottenere la concentrazione di esposizione professionale in base ai valori analitici.

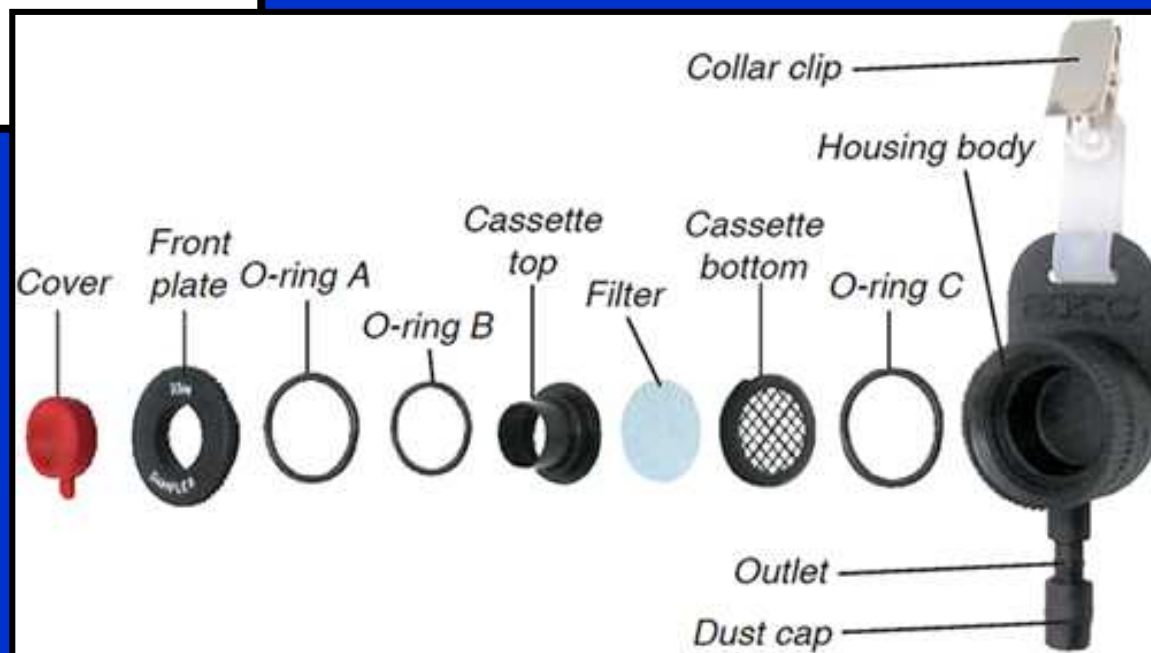
Procedura di campionamento

Per la valutazione dell'esposizione personale dei lavoratori a **Cromo esavalente e composti del Nichel** contenuti nei fumi di saldatura o taglio laser di acciaio inox, si utilizzano pompe portatili indossate dai lavoratori collegate a teste di campionamento IOM, che raccolgono la frazione inalabile dei fumi, formate da porta filtro che supporta un filtro di ϕ 25 mm, applicate al bavero della tuta da lavoro nella zona respiratoria degli addetti.

Per quanto riguarda la valutazione dell'esposizione del lavoratore addetto al controllo del taglio laser, si può ipotizzare un campionamento che copra il più possibile il turno di lavoro.

Più difficile definire le modalità di campionamento dell'addetto alla manutenzione, essendo le operazioni di manutenzione limitate nel tempo e saltuarie.

Testa di campionamento IOM



Procedura di campionamento per fumi di saldatura e taglio laser su acciaio inox

Teste di
campionamento IOM



Pompe portatili

Le portate in litri al minuto delle pompe portatili si definiscono in base a quanto riportato nelle metodiche analitiche

Procedura analitica

Non esistono procedure analitiche standardizzate nel DLgs 81/08.

Le analisi per la determinazione del cromo esavalente e del nickel contenuti nei fumi di saldatura o taglio laser di acciaio inox si basano sulle seguenti metodiche riconosciute internazionalmente, ad esempio:

CROMO ESAVALENTE: metodo NIOSH 7600, revisione 2 del 15.08.1994;
LOD = 0.01 µg; filtro in PVC 5.0 µm di porosità. Tecnica analitica: spettrofotometria nel visibile

COMPOSTI DEL NICKEL: metodo NIOSH 7301, revisione 1 del 15.03.2003;
LOD 0.02 µg; filtro in esteri misti di cellulosa 0.8 µm di porosità. Tecnica analitica: spettroscopia ICP-AES.

Procedura analitica

I fumi raccolti sulle membrane vengono pesati, per avere un dato gravimetrico (espresso ad es. $\mu\text{g}/\text{m}^3$), e poi sottoposti all'analisi per determinare il **cromo esavalente** e i composti del **niche**l (di solito nei fumi di questo tipo si determinano i composti del nichel bivalente, insolubili in acqua, più pericolosi).

Rispetto al differente **stato di ossidazione del cromo**, diversi articoli in letteratura riportano il problema della riduzione dei fumi durante e dopo il campionamento sul filtro e della riduzione o ossidazione durante l'analisi che possono portare ad una sottostima o sovrastima del cromo esavalente.

Determinazione della concentrazione di esposizione professionale

Per determinare la concentrazione dell'agente cancerogeno, e quindi l'esposizione professionale, sono molto importanti il Limite di Rilevabilità (LdR) e il Limite di Quantificazione (LdQ) del metodo analitico.

 p (peso ag. cancer.)	LdQ o LOQ	Regione in cui si può fornire con <i>sufficiente precisione</i> il valore dell'agente cancerogeno
	LdR o LOD	Regione in cui l'agente cancerogeno è presente in quantità che <i>non può essere definita con sufficiente precisione</i>
		Regione in cui, con il metodo utilizzato non si può negare né confermare la presenza dell'agente cancerogeno

Confronto delle esposizioni con i valori limite

I diversi schemi di confronto proposti dalla norma tecnica 689 (appendice C o appendice D) portano a tre conclusioni:

l'esposizione SUPERA il valore limite:



**Identificare le ragioni e attuare i provvedimenti opportuni
poi ripetere le misurazioni e la valutazione**

**l'esposizione NON SUPERA il valore limite ed è probabile che vi resti per la
stabilità delle condizioni lavorative:**



**Nel caso degli agenti cancerogeni, vanno comunque
ripetute le misurazioni ogni tre anni (art.236 C.5)**

l'esposizione non rientra nei casi precedenti:



**Sebbene l'esposizione possa essere inferiore al valore
limite, si richiedono misurazioni periodiche**

Valori limite per Cromo e Nichel

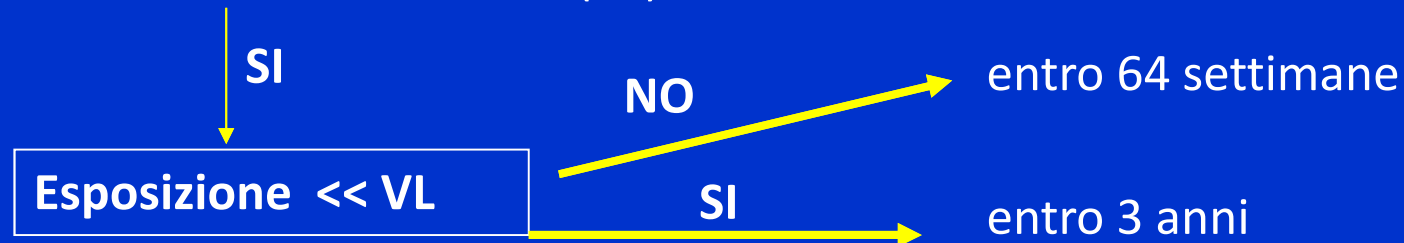
Nel DLgs 81/08, non esistono valori limite di esposizione professionale per i composti del cromo esavalente e per i composti del nichel ma solo per il cromo metallo e i composti del cromo III pari a 0.5 mg/m³.

Sostanza	ACGIH TLV-TWA 2014 in mg/m ³	SCOEL in mg/m ³	Suva 2013 in mg/m ³
Cromo, come composti inorganici		2004 proposta	
Cromo metallo e cromo III	0.5		
Cromo VI (composti solubili in acqua)	0.05	0.05	
Cromo VI (composti insolubili)	0.01	0.025	
Nichel, come composti inorganici		2011 Racc.	
Nichel elemento	1.5		
Nichel, composti solubili (frazione inalabile)	0.1	0.01	
Nichel, composti insolubili (frazione inalabile)	0.2		0.05

Periodicità delle misurazioni

Appendice F della norma tecnica 689: scelta degli intervalli tra le misurazioni periodiche di agenti cancerogeni

L'esposizione è $\leq \frac{1}{4}$ Valore Limite (VL)?



L'esposizione è $> \frac{1}{4}$ VL ma $\frac{1}{2} \leq$ VL ? $\longrightarrow$ entro 32 settimane

L'esposizione è $> \frac{1}{2}$ VL ma $\leq$ VL ? $\longrightarrow$ entro 16 settimane

Se l'esposizione supera il limite prefissato è necessario identificare la causa e attivare le appropriate misure per ridurre il rischio

Considerazioni finali

1. Nelle attività di taglio laser di acciai inox deve essere valutata l'eventuale esposizione dei lavoratori a cromo esavalente e composti del nichel
2. Tale valutazione va effettuata con campionamenti personali e ripetuta **almeno** ogni 3 anni
3. Va considerata anche la possibile formazione di altri agenti chimici pericolosi dal taglio laser di acciai inox sporchi di oli, grassi, vernici, ecc
4. Rimangono aperti alcuni problemi:
 - ✓ Il limite di rilevabilità del metodo analitico
 - ✓ Quali Valori Limite considerare nella valutazione dell'esposizione residua
 - ✓ La difficoltà di campionare le attività di manutenzione che si svolgono occasionalmente e per brevi periodi
 - ✓ La correlazione con i dati di monitoraggio biologico



SERVIZIO SANITARIO REGIONALE
EMILIA-ROMAGNA
Azienda Unità Sanitaria Locale di Reggio Emilia



Grazie per l'attenzione!

ferdenzip@ausl.re.it

montorsim@ausl.re.it