

R. Montagnani¹, M. Campagna², S. Gasparello³, A. Hreiglich⁴, P. Apostoli⁵

L'esposizione ad arsenico nella produzione artigianale della bacchetta di vetro. Risultati del monitoraggio biologico e indicazioni preventive

¹ Dipartimento di prevenzione Spisal Ulss 12 Venezia

² Scuola di Specializzazione in Medicina del Lavoro, Università degli Studi di Brescia

³ Medico competente Venezia

⁴ Stazione Sperimentale Vetro, Murano (Ve)

⁵ Cattedra di Igiene Industriale, Università degli Studi di Brescia

RIASSUNTO. Il triossido di arsenico è tuttora utilizzato nel ciclo di produzione del vetro lavorato a mano di Murano. Anche se negli anni recenti molte aziende del settore hanno realizzato consistenti riduzioni del suo utilizzo, in alcuni particolari sottosectori di produzione, come quello della bacchetta di vetro per la seconda lavorazione "a lume", gli impieghi continuano però ad essere consistenti. Il monitoraggio biologico, effettuato con la misurazione dell'arsenicuria, indica che i lavoratori addetti alla composizione della miscela e al lavoro nella fornace, nonostante le misure tecniche di prevenzione adottate, sono tuttora esposti ad arsenico in modo significativo. Vengono prospettate ulteriori misure per il contenimento di questo rischio.

Parole chiave: arsenico, monitoraggio biologico, produzione vetro.

ABSTRACT. Nowadays arsenic trioxid is still used in the hand made glass production in Murano. In the last years, many industries have reduced its use but, in some specific lines of production, such as the "bacchetta di vetro" for the secondary "a lume" production, there is still a considerable use. Biological monitoring, carried out through urinary arsenic measurement, shows as workers employed in the mixture preparation and in the furnace work, despite the technical preventive measures adopted. We propose further measures to reduce this risk.

Key words: arsenic, biological monitoring, glass production.

Premessa

L'utilizzo di composti dell'arsenico (As) per la composizione vetraria ha a Murano origini antiche. Già tra le "Ricette per far vetri e smalti d'ogni sorte avuto in Murano", un documento del 1536 conservato presso la Scuola di Medicina di Montpellier, ce n'è una in cui si fa menzione dell'arsenico, come decolorante (1). Nei cicli lavorativi di produzione vetraria di oggi, oltre alle proprietà decoloranti, vengono sfruttate dell'As soprattutto le proprietà opacizzanti e affinanti (quest'ultime favoriscono l'eliminazione dei gas prodotti dalla decomposizione termica delle materie prime).

I quantitativi di As utilizzati per la composizione del vetro lavorato a mano si sono notevolmente ridotti nell'ultimo decennio; molte aziende eseguono programmi di ricerca finalizzati alla ulteriore riduzione degli impieghi, fino alla completa eliminazione e sostituzione con altri ossidi (soprattutto il triossido di antimonio), anche per contenere le emissioni atmosferiche al di sotto dei limiti previsti del DPR 203/88 "Emissioni inquinanti in atmosfera originate da attività produttive di beni e/o servizi". Nel ciclo di produzione della bacchetta di vetro, di cui ci occupiamo in questa presentazione, il triossido di arsenico è impiegato come decolorante; anche una azienda di piccole dimensioni (25 addetti), come l'azienda A, di cui ci occupiamo in questa presentazione, utilizza quantitativi elevati di triossido di As, (da 8 a 10 tonnellate/anno) in forma di polveri fini.

Tossicologia

L'assorbimento dell'arsenico in ambito occupazionale avviene prevalentemente per via respiratoria e dipende dalla granulometria delle polveri e dalla solubilità dei composti inalati. Per i soggetti professionalmente esposti sono state ipotizzate due fasi di depurazione polmonare: della durata di 4 giorni per il 75% e di 10 giorni per il restante 25%. Dopo l'assorbimento i composti dell'arsenico si distribuiscono rapidamente con il sangue nella cute e negli annessi cutanei per tropismo verso i gruppi SH della cheratina. Si accumulano inoltre nei polmoni, nel fegato e nei reni. La reazione prevalente è quella di ossidazio-

ne da As III ad As V. Ambedue le forme sono metilate, probabilmente in due differenti vie enzimatiche ad acido monometilarsonico (MMA) e dimetilarsinico (DMA), cioè composti a minore affinità tissutale (meccanismo di detossificazione).

L'escrezione avviene prevalentemente con le urine e con le feci. L'As V è escreto più rapidamente dell'As III a causa della maggiore affinità di quest'ultimo per i gruppi tiolici. Per l'uomo è stata dimostrata un'eliminazione trifasica con le urine con emivita di 24 ore, 84 ore, 8 giorni. Nel caso di esposizione professionale ad anidride arseniosa l'As (sotto forma di composti inorganici e di MMA e di DMA) rappresenta l'80-90% ed è proporzionale all'entità dell'esposizione (2). Gli effetti, locali e sistemici, conseguenti ad esposizioni protratte a dosi molto inferiori a quelle letali causate da esposizioni acute comprendono effetti irritativi sulle mucose, sulla cute e sul sistema nervoso.

Anche se con diversa evidenza per i diversi composti (maggiore per quelli trivalenti), è stata da tempo riconosciuta per l'arsenico un'azione cancerogena a carico della cute, con comparsa di epitelomi generalmente localizzati in sedi dove è stata evidenziata ipercheratosi. È stato supposto un rapporto con un'azione irritativa diretta prolungata. È stata segnalata inoltre per gli addetti alle lavorazioni esponenti ad As (specie in associazione con altri composti cancerogeni lavorativi e non) una maggiore incidenza-prevalenza di tumori broncopolmonari. La IARC classifica l'As e alcuni suoi composti nel gruppo 1 (sostanze sicuramente cancerogene per l'uomo) (3).

Il ciclo tecnologico

Le materie prime (vedi paragrafo seguente) vengono consegnate a mezzo barca, in parte sfuse ed in parte confezionate in sacchi, vengono scaricate con gru o carrelli elevatori e trasferite nel magazzino deposito materie prime. Dal magazzino deposito vengono poi prelevate e pesate manualmente e poste in contenitori per la miscelazione. Le materie prime, dopo essere state miscelate nella sala di composizione, vengono portate in altri contenitori in una zona di sosta. Nella maggior parte dei casi i contenitori vengono trasferiti in fornace nelle prime ore del pomeriggio per poi essere caricati nei forni per la fusione. Il ciclo di fusione è così predisposto:

Dalle ore 16.00 alle ore 23.00 - fusione (temperatura 1250-1400 °C)

Dalle ore 23.00 alle ore 03.00 - affinaggio (temperatura 1400 °Cs)

Dalle ore 03.00 alle ore 07.00 - riabbassamento della temperatura (a circa 1000 °C) per la lavorazione.

Nelle prime ore del mattino, iniziano le operazioni di prelievo manuale del vetro dai forni fusori, per la produzione della bacchetta di vetro destinata, sia alle vetrerie che la utilizzano come vetro semilavorato per la produzione di varie tipologie di manufatti, sia alle piccole aziende artigiane ove si utilizza la fiamma di un cannel-

lo ad ossigeno/metano per rifondere il vetro, renderlo malleabile e produrre una vasta gamma di oggetti lavorati a lume.

Avviene successivamente l'ulteriore riscaldamento dei pezzi in appositi forni, chiamati appunto fornelli di riscaldamento.

La preparazione delle miscele per la vetrificazione sotto cappe di aspirazione

Le miscele vetrificabili sono costituite orientativamente da 100 parti di sabbia, 30-40 parti di carbonato di sodio, 10-20 parti di carbonato di calcio, 8-6 parti di nitrati alcalini, 1.5 parti di arsenico triossido ecc. (2), viene effettuata nel locale composizione. Esso è stato attrezzato con una parete aspirante, dal pavimento fino a 0,5 m. di altezza, che crea una depressione sul fronte ove sono ubicati il deposito delle materie prime ed i sacchi, appoggiati sul pavimento. La velocità di cattura è di almeno 1 m/sec: questa soluzione organizzativa riduce lo spolverio nella fase di apertura dei sacchi e nello sversamento della miscela per vetrificazione nel mulino.

Il caricamento semiautomatico dei forni

L'infornaggio della miscela vetrificabile viene effettuato in modo semiautomatico, con una coclea, che entra nel forno con la sua bocca di carico e consente di scaricare in modo automatico la miscela riducendo sia la fuoriuscita di polveri dalla bocca del forno, sia lo spolverio all'interno del forno stesso.

Rilevazioni ambientali

L'ultima indagine ambientale effettuata nell'azienda risale al marzo 2000, subito dopo la messa in opera di impianti di aspirazione localizzata per la preparazione della miscela vetraria e l'introduzione delle coclee per il caricamento dei forni. Furono effettuate rilevazioni ambientali per la determinazione della concentrazione di polveri totali e dell'As nel locale composizione ed in fornace, mediante campionamenti personali con pompe di aspirazione a bassi flussi, su filtri cellulose a membrana micropori, con tecnica di campionamento conforme al metodo UNICHIM n. 823/89. Da ognuna delle membrane fu ricavata con metodo gravimetrico la quantità di polvere depositata, mentre il contenuto in As fu determinato mediante analisi in assorbimento atomico e plasma ad argon ICP. I risultati furono i seguenti:

In composizione polveri totali 2,7 mg/mc; As 0.013 mg/mc

Durante il caricamento dei forni polveri totali 2,17 mg/mc; As 0.11 mg/mc. Durata: 20 minuti.

Durante la formatura della canna di vetro polveri totali 0,73 mg/mc; As 0.002 mg/mc. Durata: 7-8 ore.

(il TLV per l'As ACGI 2003 è di 0,010 mg/mc) (4).

Materiali e metodi

Sono stati effettuati per questa indagine, in 3 fasi successive, 21 campionamenti urinari per la determinazione dell'arsenicuria; la raccolta del campione urinario è stata effettuata alla fine della settimana lavorativa in accordo con le indicazioni ACGIH, al giovedì pomeriggio ed al giovedì mattina per due turnisti notturni. Le analisi sui campioni urinari sono state effettuate dal Laboratorio di Tossicologia Industriale dell'Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università di Brescia; il metodo d'analisi è stato quello degli idruri, che consente di eliminare l'interferenza determinata dai composti organici dell'arsenico assunti per via alimentare. Sono stati raccolti i campioni di 8 soggetti nel 2001 (2 composizionieri, 4 addetti fornace), 6 soggetti nel 2002 (2 composizionieri, 4 addetti fornace) e 9 soggetti nel 2004 (3 composizionieri e 5 addetti fornace).

Arsenico Urinario (metodo estrattivo): questo metodo permette di misurare la concentrazione di As₃, As₅, DMA ed MMA escludendo quindi l'Arsenobetaina, indicatore derivante dal metabolismo dell'arsenico organico. È il metodo più indicato per il dosaggio dell'As inorganico.

1) Reattivi e soluzioni

Soluzione standard di As₃ 1 mg/ml HCl al 37%

Soluzione di KI al 40% Toluene

Soluzione di HNO₃ all'1%

Soluzione di Pd(NO₃)₂ al 15% in HNO₃+soluzione di Mg(NO₃)₂·6H₂O all'1% in HNO₃ 0.5 M nel rapporto 1+1 (soluzione modificante).

2) Preparazione del campione

1 ml del campione viene trasferito in provetta in polipropilene, addizionato con 5 ml di HCl al 37%, 40 µl di KI al 40% e agitato per 40 min su agitatore meccanico. Vengono poi aggiunti 2 ml di toluene e la miscela agitata per 10 minuti su vortex. Centrifugare per 15 minuti a 3000 rpm, trasferire 1 ml del soprannatante in provetta in polipropilene ed aggiungere 1 ml di HNO₃ all'1%.

3) Analisi del campione

15 µl della soluzione così ottenuta + 5 µl del modificante vengono direttamente iniettati dall'autocampionatore in tubo di grafite.

L'analisi viene replicata due volte e le concentrazioni calcolate con curva di taratura.

4) Curva di taratura

Dalla soluzione standard di As₃ al titolo di 1mg/ml (1000 ppm) si ottengono soluzioni standard da 1 ppm e 5 ppm.

La curva di taratura viene allestita con aggiunte di 10 e 20 µl a 1 ppm, 10 µl a 5 ppm ad 1 ml di urina ottenendo così aggiunte da 10 µg/l, 20 µg/l e 50 µg/l.

La procedura poi è la stessa utilizzata per la preparazione del campione.

5) Soluzioni di riferimento

Sono disponibili soluzioni di riferimento Biorad (Lyphochek urine metals control): level 1 e level 2 con concentrazione rispettivamente di 51.8 µg/l e 144 µg/l.

6) Sensibilità e precisione del metodo

Nelle condizioni analitiche sopra riportate è stata dimostrata una sensibilità di 1 µg/l ed una precisione (cv% intraserie 15 determinazioni) di 4.3 per concentrazioni di 50 µg/l.

7) Impiego nel monitoraggio biologico

L'arsenico urinario totale è il migliore indicatore di esposizione in atto o recente (cessata da pochi giorni). L'arsenico urinario totale è però molto influenzato dall'arsenico organico introdotto con la dieta infatti un singolo pasto di crostacei può innalzare l'AsU fino a 1000 µg/l. Nel monitoraggio dell'esposizione professionale è pertanto opportuno dosare, oltre all'arsenico totale, l'arsenico inorganico e i suoi metaboliti metilati (ac. monometilarsonico e ac. dimetilarsinico).

Risultati

I risultati dei campionamenti urinari effettuati sono riportati in tabella I; nella tabella II è presentata una semplice elaborazione statistica. Nella figura 1 è rappresentata la distribuzione dei valori di As inorganico totale delle due mansioni del '01, in rapporto ai valori del monitoraggio ambientale effettuato nel '00. Per l'interpretazione dei risultati è stato preso in considerazione il valore limite di riferimento per la popolazione non esposta, il valore limite di riferimento per i non-esposti è di particolare rilievo per le sostanze cancerogene, per le quali ci si propone l'obiettivo di ridurre al massimo possibile l'assorbimento a seguito di esposizioni lavorative (5). In assenza di dati di riferimento per la popolazione non esposta relativi alla nostra area geografica, ci siamo riferiti al limite di riferimento per i non esposti adottato dal laboratorio di tossicologia della AUSL dell'Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università di Brescia (0.1-10 µg/l), pur consapevoli che per l'arsenicuria della popolazione non esposta sono possibili differenze geografiche (6).

I valori di tutti i campioni biologici sono risultati superiori al limite di riferimento della popolazione generale e le medie osservate sono risultate sempre superiori di 2-3 volte al limite superiore di riferimento per la popolazione non esposta. In ognuno dei tre cicli di monitoraggio sono stati riscontrati uno o più valori superiori al Biological Index of Exposure (BIE) dell'ACGIH per l'arsenico urinario totale, 35 µg/l (3) . Sulla base di questi elementi di fatto, l'esposizione lavorativa ad arsenico è da considerare come tuttora presente nella composizione e nella fornace. Anche se non va trascurato che la temperatura dei forni raggiunge livelli tali da rendere quantitativa l'evaporazione dell'As e quindi è da considerare anche l'esposizione a vapori, sembra necessario adottare soprattutto misure che contengano ulteriormente il rischio di esposizione alle polveri. Non risponde ai principi prevenzionistici del Decreto Legislativo 626/94 per l'esposizione a cancerogeni il fatto che il triossido di As continui ad essere utilizzato estesamente nel ciclo del vetro lavorato a mano sotto forma di polvere fine e non almeno in forma di granulo, così da eliminare l'esposizione ad As nella composizione e ridurre significativamente quello della fornace.

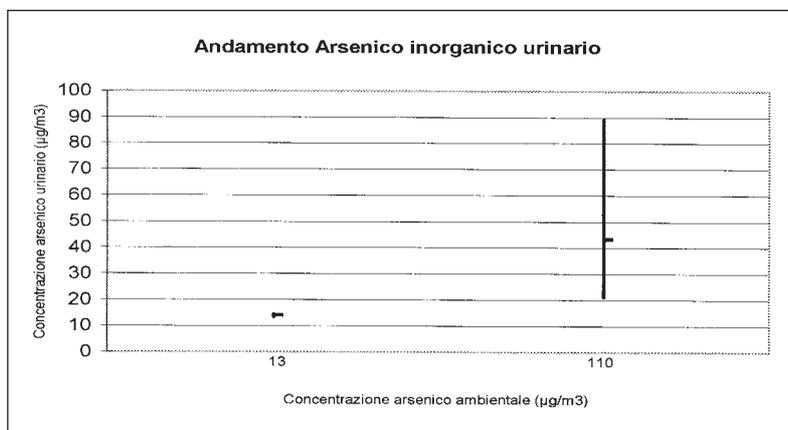


Figura 1. Valori di As urinari in rapporto alle concentrazioni ambientali

Il numero di addetti alla produzione di canna/bacchetta di vetro nelle vetrerie dell'isola di Murano e nell'entroterra veneziano (Casale sul Sile, Treviso) è di alcune centinaia di persone, tuttavia l'esposizione a composti dell'arsenico in polveri fini nel settore del vetro è molto più estesa ed interessa in Italia, con livelli di utilizzo e condizioni espositive verosimilmente anche molto diverse, non meno di 3000 addetti. Nell'area di Emmeboda, la zona svedese del vetro artistico, vengono già da parecchi anni utilizzate materie prime pellettizzate (in granuli) per la produzione del vetro lavorato a mano (10).

Regno Unito (9) ha definito un semplice criterio per l'inquadramento tossicologico del rischio lavorativo da polveri. Nello schema di Maidment il triossido di arsenico, nel ciclo lavorativo di cui trattiamo è incluso, con tutte le conseguenze negative del caso dal punto di vista prevenzionistico, alla 3° classe dello schema, quella caratterizzata da un alto livello di biodisponibilità (tab. III).

Tabella III. Livelli di disponibilità - Polveri

Stato solido/nebbie - Largo spettro granulometrico	
Basso	Pellet e similari, solidi non friabili: bassa evidenza di polverosità osservata durante l'uso Ad esempio pellets di PVC, cere, paraffine
Medio	Solidi granulari o cristallini: durante l'impiego la polverosità è visibile, ma la polvere si deposita rapidamente Dopo l'uso la polvere è visibile sulle superfici Ad esempio: sapone in polvere, zucchero granulare
Polveri fini	
Alto	Polvere fine leggera: Durante l'impiego si può vedere formarsi una nuvola di polvere che rimane aerosospesa per diversi minuti Ad esempio: cemento, Diossido di Titanio, toner di fotocopiatrice

Bibliografia

- 1) Zecchin L. Vetro e vetrai di Murano Vol. I. Arsenale editrice 1987, Venezia.
- 2) Apostoli P, Bartoli D, Alessio L, Buchet JP. Biological monitoring of occupational exposure to inorganic arsenic. *Occup Environ Med.* 1999; 56, 825-32.
- 3) IARC - International Agency for Research on Cancer. Evaluation of Carcinogenic Risk. IARC Monographs, Supplement 7: 100. 1987.
- 4) ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold limit values and biological exposure indices 2003, ed. italiana a cura dell'Aidii, G Ig Ind Suppl. n. 21, gennaio 2004.
- 5) WHO - World Health Organization. Environmental Health Criteria 18, Arsenic, 1981, Geneva.
- 6) Vather M, Friberg L, Rahnster B, Nygren A. Airborne arsenic and urinary excretion of metabolites of inorganic arsenic among smelter workers. *Int Arch Occup Environ Health*, 1986; 57: 79-91.
- 7) Apostoli P, Giusti S, Bartoli D, Perico A, Bavazzano P, Alessio L. Multiple exposure to arsenic, Antimony, and others elements in art glass manufacturing. *Am J Ind Med* 1998; 34: 65-72.
- 8) Maidment SC. Occupational Hygiene Considerations in the Development of a Structured Approach to Select Chemical Control Strategies. *Ann Occup Hyg* 1998; 42: 391-400.
- 9) Brooke IM. A UK scheme to help small firms control health risks from Chemicals: Toxicological considerations *Ann Occup Hyg* 1998; 42: 377- 390.
- 10) Andersson L. Some hygienic observations from the glass industr. *International Archives of Occupational Environmental Health* 1990; 2: 249-252.

Richiesta estratti: Marcello Campagna, Cattedra di Medicina del Lavoro, Università degli Studi di Brescia. P.le Spedali Civili, 1, 25123 Brescia, Italy - Tel. 0303995660-396496 - Fax 030394902- e-mail: makamp@libero.it