




# Lavoratori portuali

## così si verifica l'esposizione a sostanze pericolose

Presentiamo alcuni strumenti di monitoraggio dei parametri inquinanti di alcune sostanze tossiche e infiammabili rilasciate accidentalmente in una darsena

di **Ciro Luongo**

Funzionario tecnico presso il Corpo Nazionale W.F.



**A** seguito di un recente intervento di soccorso in darsena portuale che ha comportato lo spandimento in mare di sostanze pericolose, si ripropone all'attenzione la problematica delle esposizioni acute subite in emergenza dai lavoratori. Contrariamente alle esposizioni croniche, per quelle acute si pongono almeno due ordini di problemi: superamento dei TLV (Threshold Limit Value) tale da giustificare un vero e proprio effetto valanga, gli IBE indicatori della concentrazione di inquinante che si ritrova nel mezzo biologico sono disponibili solo per alcune sostanze. Nelle pagine che seguono, in base ad un semplice modello concettuale, prendiamo in esame il Benzene, noto cancerogeno, tra i componenti della miscela. Trascurando il contributo per assorbimento cutaneo, rispetto alla quantità inalata ("uptake"), solo una piccola parte si ritrova nelle urine.

### Scatta l'emergenza

L'emergenza è scattata allorché alcuni operai, avendo avuto problemi di respirazione, si sono allontanati dallo spazio antistante alla darsena portuale. All'arrivo dei primi soccorritori la situazione si presentava nel seguente modo: nello specchio d'acqua antistante alla darsena si notavano chiazze oleose di colore scuro e rossastro probabilmente provenienti da un condotto fognario. In aria un odore acre e pungente.

A partire dalle prime fasi dell'incidente sono stati adottati una serie di provvedimenti cautelativi,



Un intervento di soccorso presso una darsena portuale permette di verificare la concentrazione di inquinanti in mare e le esposizioni pericolose subite dai lavoratori. Prendiamo in esame, in particolare, il Benzene, presente nella miscela rilasciata in acqua, verificandone i livelli di assorbimento nei lavoratori presenti al momento dell'incidente e gli effetti negativi sulla salute.



**Tabella 1.** Valori di picco rilevati durante l'emergenza

Sostanze rilevate in aria (nella prima fase)	Valori di soglia		Risultati strumentali	
	TWA (ppm)	STEL (ppm)	PID (ppm)	IMS
Idrocarburi con tracce di benzine ed alcoli TDI (*)	0,005	0,02	20	Allarme elevato

(\*) Valori ricavati dalla pubblicazione - Valori limite di soglia "Giornale degli igienisti industriali", ACGIH 2003.

a tutela della pubblica e privata incolumità, che possono così riassumersi:

1. allontanamento delle persone non autorizzate e sospensione delle attività lavorative, a terra ed in mare, entro un raggio di circa 100 metri dall'area coinvolta;
2. contenimento dello spandimento in mare con doppio sistema di panne galleggianti;
3. monitoraggio strumentale in prossimità dell'area interessata;
4. utilizzo di speciali automezzi per il recupero della fase liquida del prodotto sul pelo libero dello specchio d'acqua;
5. campionamento delle matrici ambientali.

### Misurazioni campali

Sono stati utilizzati i seguenti strumenti campali per la rilevazione in aria degli inquinanti:

- Esplosimetro per rivelare la presenza di sostanze infiammabili
- "Sniffer" ad ampio spettro per la misura dei Composti Organici Volatili, unità di misura ppb (parti per miliardo)
- IMS (Ion Mass Spettrometry) in grado di selezionare i composti di origine industriale/ambientale e militare, fornisce una valutazione qualitativa rispetto alla famiglia di sostanze presenti
- Cassetta campale di fialette colorimetriche: fornisce una valutazione qualitativa/quantitativa degli inquinanti in aria differenziando inizialmente tra organici ed inorganici, fino ad individuare le singole sostanze quali idrocarburi, fosgene, ossido di carbonio, etc.
- Cartine Ph per individuazione composti acido/basici.

Durante le fasi critiche la strumentazione ha raggiunto i seguenti valori di picco: concentrazione

di 20 ppm di inquinante in aria (Composti Organici Volatili), riferita al gas di taratura Isobutylene; alta concentrazione di Toluene di Isocianato; presenza di idrocarburi, con tracce di benzine ed alcoli (vedi Tabella 1).

### Stime di danni ambientali e tossicologia

Per poter stimare eventuali danni a persone e/o all'ambiente, abbiamo costruito un semplice modello concettuale di lavoro, tenuto conto delle approssimazioni e delle incertezze dovute alla mancanza di dati sin dall'inizio dell'intervento. Ipotizziamo un flusso costante  $F$  (litri/m) di effluenti inquinanti che si riversa in mare in un tempo  $\Delta t$ , dando luogo ad una quantità totale  $Q$  (litri). Ad esempio, con una portata di 30 l/min dopo 3 ore si raggiunge una quantità di 5400 litri. La miscela di composti inizialmente non nota  $M$ , si compone di più sostanze  $M_1, M_2, \dots, M_n$ . Una parte  $Q_i$  della quantità totale di prodotto sia per





effetto di moti turbolenti e sia per maggior peso dei residui oleosi si propaga in profondità, una parte  $Q_2$  rimane sul pelo libero dell'acqua. Da  $Q_2$ , in base alle caratteristiche chimico-fisiche di ciascun componente  $Q_2(G)$  evapora,  $Q_2(L)$  fase liquida della miscela rimane sul pelo libero. In altre parole, la misura della concentrazione in aria con strumentazioni è riferita alla parte  $Q_2(G)$  evaporata. Al contrario, la parte a pelo libero che è stata rimossa con mezzi elettromeccanici è  $Q_2(L)$ , essendo

$$Q_2 = Q_2(G) + Q_2(L)$$

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Tenuto conto che le sostanze rilevate sono insolubili in acqua e volatili, è verosimile che parte di prodotto sversato si è espansa sul pelo libero e parte è evaporata.

Procediamo alla verifica di alcuni parametri chimico/ambientali quali il rapporto ottanolo/acqua  $K_{ow}$ , la solubilità in acqua  $S$ , il fattore di bioconcentrazione BCF, il coefficiente di assorbimento nel terreno  $K_{oc}$  e stimiamo infine il rischio per l'ecosistema con riferimento alla mortalità dei pesci,  $LC_{50}$ . TDI ha  $\log K_{ow} = 3,6$  valore significativo per indicare che la sostanza ha attitudine a sciogliersi nei grassi dell'organismo. Quando  $K_{ow} > 1000$  la sostanza ha un elevato potere di bioaccumulazione. Ad esempio, TDI ha un valore medio (non elevato) di potere di bioaccumulazione nel corpo umano mentre per Benzene il valore è basso; entrambe le sostanze sono insolubili in acqua; il fattore di bioconcentrazione è basso per entrambe, TDI presenta assorbimento moderato nel terreno mentre è basso per Benzene; infine, sono necessarie appena

54  $\mu\text{mol/litro}$  di TDI per raggiungere la concentrazione letale per pesci.

Controlli più accurati effettuati in una seconda fase hanno evidenziato la presenza di Benzene, 1,2 Dicloroetano e Dibromoclorometano nelle percentuali indicate in Tabella 2. Calcoliamo il fattore di correzione per miscele e le concentrazioni dei diversi componenti

$$CF_{mix} = \frac{1}{\frac{X_1}{CF_1} + \frac{X_2}{CF_2} + \dots + \frac{X_n}{CF_n}} \text{ da cui } CF_{mix} = 0,74$$

Pertanto, a seguito di misura con PID di 20 ppm con gas di taratura Isobutilene, il valore corretto di concentrazione in base alle sostanze rilevate, è

$$C_{miscela} (ppm) = C_{Isobutilene} \cdot CF_{mix} = 17,4 ppm$$

da cui ricaviamo che

$$C_{Benzene} (ppm) = C_{miscela} \cdot X_{Benzene} = 8,3 ppm$$

$$C_{Dibromoclorometano} (ppm) = C_{miscela} \cdot X_{Dibromoclorometano} = 1,57 ppm$$

$$C_{1,2Dicloroetano} (ppm) = C_{miscela} \cdot X_{1,2Dicloroetano} = 7,3 ppm$$

### Effetti delle sostanze componenti della miscela

In generale, gli effetti delle sostanze componenti la miscela sull'organo bersaglio sono additivi o sinergici. Nella gran parte dei casi è ragionevole pensare che piccoli contributi singoli dovuti

**Tabella 2.** Sostanze presenti nella miscela, espresse in percentuale

Sostanze	$X_i$ (%)	$CF_i$	$CF_{mix}$
Dibromoclorometano	0,09	5,3	
Benzene	0,48	0,53	0,74
1,2-dicloroetano	0,42	n.r. (*)	

(\*) in mancanza di responso da parte del PID, abbiamo posto  $CF=1$ .



a ciascuna sostanza si sommano per dare un contributo complessivo, essendo  $C_i$  la concentrazione rilevata in aria e  $T_i$  il corrispondente TLV della singola sostanza. Parliamo in questo caso di effetti additivi. Se la somma è  $>1$  allora è superato il TLV miscela e scattano le misure cautelative. Se il valore è  $\geq 1$  le concentrazioni rilevate sono ancora tollerabili, anche se possono comunque essere intraprese iniziative di tutela della salute più opportune.

Nel caso oggetto di studio, non è possibile ricavare il TLV della miscela in quanto non sono disponibili i dati per il Dibromoclorometano. Tuttavia, essendo il Benzene una sostanza riconosciuta cancerogena, è sufficiente fare la verifica su di essa. Si ha quindi:

$$\frac{C}{T} (\text{Benzene}) = \frac{\text{Concentrazione in aria (ppm)}}{\text{TLV - STEL (ppm)}} = \frac{8,3}{2,5} > 1$$

E questo basta a far scattare le misure di tutela necessarie.

#### Assorbimento delle sostanze pericolose

Le principali vie di escrezione per una sostanza pericolosa sono l'aria espirata (nel caso compo-

### EFFETTI ADDITIVI, SINERGICI E INDIPENDENTI DELLE SOSTANZE PRESENTI IN MISCELA

Sinteticamente si può parlare di:

Effetti additivi: si manifestano quando più sostanze di una miscela hanno per obiettivo un solo organo bersaglio

$$\frac{C_1}{T_1} + \frac{C_2}{T_2} + \dots + \frac{C_n}{T_n}$$

Effetti sinergici: in questo caso il contributo di ciascuna sostanza si manifesta ampliando o ritardando i singoli effetti sull'organismo bersaglio. Il potenziamento degli effetti è più probabile che si manifesti alle alte esposizioni. Non è nota la forma della legge che regola il fenomeno. Nel caso del potenziamento degli effetti per le sostanze componenti la miscela è ipotizzabile una legge del tipo

$$\frac{C_i^n}{T_i}$$

essendo  $n$  un numero  $>1$

Effetti indipendenti: ciascun contributo è valutato singolarmente. Per il principio di cautela le misure di tutela scattano quando almeno uno dei rapporti

$$\frac{C_i^n}{T_i} > 1$$



sti volatili a basso coefficiente di ripartizione aria-sangue quali anestetici, solventi, ecc.), la saliva (per sostanze a basso peso molecolare, con possibile riassorbimento intestinale), la bile (per composti ad alto peso molecolare – ad es. metaboliti coniugati con proteine endogene), le feci (via di escrezione delle sostanze eliminate con la bile e non riassorbite dall'intestino, oppure di sostanze direttamente diffuse o trasportate attivamente dal circolo ematico), le urine (principale via di eliminazione dei composti polari a basso peso molecolare), il latte (composti idro e liposolubili, potenzialmente tossici per il bambino).

In base ad un semplice modello di ripartizione, indichiamo con:

$R_{\Delta t}^{pol}$  la quantità di inquinante introdotta nei polmoni nel  $\Delta t$ ,

$R_{\Delta t}^{cut}$  la quantità di inquinante introdotta attraverso la cute nel  $\Delta t$ ,

$R_{\Delta t}^{int}$  la quantità di inquinante introdotta direttamente nell'intestino nel  $\Delta t$ ,

essendo  $R_{\Delta t}^{aria} = R_{\Delta t}^{pol} + R_{\Delta t}^{cut} + R_{\Delta t}^{int}$ .

Per quanto attiene, ad esempio, la quantità di inquinante nei polmoni, una parte è assorbita, una parte è espulsa e va in circolo nel sangue. Così per gli altri organi.

$$R_{\Delta t}^{pol} = R_{\Delta t}^{pol}(ass) + R_{\Delta t}^{pol}(esp)$$

$$R_{\Delta t}^{pol}(esp) = R_{\Delta t}^{san}$$

$$R_{\Delta t}^{san} = R_{\Delta t}^{san}(ass) + R_{\Delta t}^{san}(esp)$$

Dal sangue la quantità di inquinante è ripartita tra più organi, 1, 2, ..., n, oppure è espulsa attraverso feci, urine, ...

$$R_{\Delta t}^{san}(ass) = R_{\Delta t}^{org}(1) + R_{\Delta t}^{org}(2) + \dots + R_{\Delta t}^{org}(n)$$

$$R_{\Delta t}^{san}(esp) = R_{\Delta t}^{feci}(ass) + R_{\Delta t}^{urine} + \dots$$

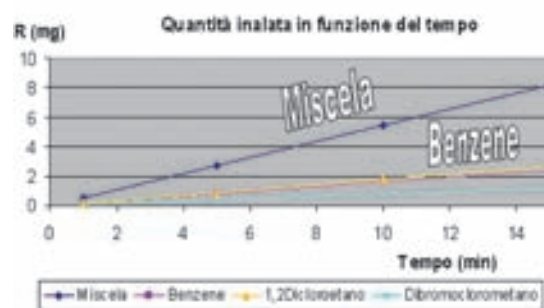
Dalle analisi bio/mediche è auspicabile verificare l'attendibilità del modello.

Stimiamo la quantità di inquinante che è introdotta per inalazione da una persona senza alcuna protezione con respiro non affaticato. A partire dalla concentrazione  $C_{mix}$  abbiamo ricavato il rateo di inalazione per le diverse sostanze componenti la miscela:

$$R \frac{mg}{m} = C_{mix} \frac{mg}{m^3} \cdot VMR \frac{m^3}{m}$$

essendo il volume minuto respiratorio,  $VMR = 6$  litri/minuto, rappresentando in grafico la quantità inalata in funzione del tempo per la miscela e le singole sostanze (cfr. Grafico 1). Detti valori costituiscono un'approssimazione e non tengono conto di fattori chimico/ambientali, quali vapore acqueo, umidità, coalescenza, variazione della velocità del vento, gradiente termico, che possono ridurre la concentrazione. Così, dopo 5 minuti è verosimile ritenere, in prima ipotesi, che sono stati inalati 0,794 milligrammi di Benzene.

Grafico 1. Quantità di miscela/singole sostanze inalate nel tempo



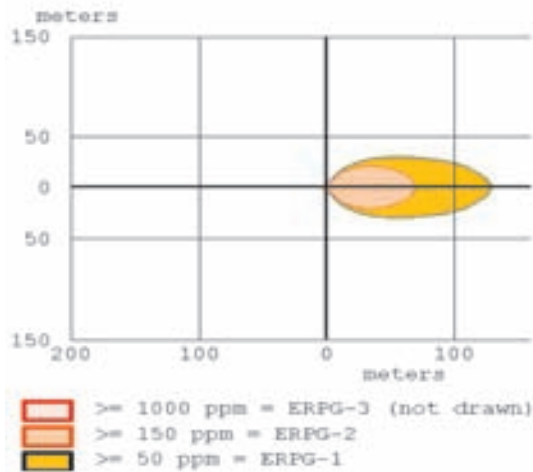
### Monitoraggio biologico

Un modo significativo di misurare l'assorbimento d'inquinante è il monitoraggio biologico, utilizzando l'indicatore biologico di esposizione (IBE). L'IBE è l'indicatore della concentrazione di inquinante che si ritrova nel mezzo biologico e consente di mettere in relazione quanto eliminato dal corpo umano rispetto al TLV. In buona sostanza è un indice dell'introduzione della sostanza nell'organismo. Per Benzene è  $25 \mu\text{g/g}$  creatinina di acido S-Fenil mercapturico nelle urine. Dunque, nelle ipotesi cautelative ipotizzate, ovvero considerare una quantità teorica di Benzene inalata (in 5 minuti) pari a  $794 \mu\text{g}$ , solo una parte molto contenuta si ritrova nelle urine. Il Benzene può essere assorbito anche attraverso la cute, pertanto il personale intervenuto ha indossato tuta monouso, maschera con filtro speciale e guanti monouso. Le condizioni meteo pre-



valenti sono state quelle di brezza di mare con venti deboli diretti verso terra. Inoltre, tenuto conto che lo spandimento si è localizzato in un bacino, l'alta temperatura esterna ha favorito la transizione vapore della fase liquida del prodotto. Si riporta una proiezione bidimensionale del rilascio in aria (nell'ipotesi di rilascio puntiforme) di vapori di Benzene nelle stesse condizioni meteorologiche con vento debole (cfr. Grafico 2). Considerando che il punto zero è in acqua e tenuto conto della direzione del vento, la simulazione fornisce una stima attendibile della distanza di prima evacuazione, dell'ordine dei 100 metri. L'area di massima concentrazione, nella prima fase, superiore ai 100 ppm si ha in prossimità del pelo libero in acqua. Per il TDI, il software non fornisce le aree di pericolo essendo di limitate dimensioni.

**Grafico 2.** Proiezione bidimensionale del rilascio in aria di vapori di Benzene



### La reazione alle emergenze

Dal punto di vista normativo, il D.Lgs. 152/1999 contempla all'art. 34 la disciplina degli scarichi di sostanze pericolose in mare e rimanda all'allegato 5 per i limiti consentiti. I limiti riguardano gli scarichi controllati, periodici e non si occupano delle esposizioni acute. Dal punto di vista emergenziale, con l'emanazione del D.P.C.M. 25 febbraio 2005 il Dipartimento della Protezione Civile, predisponendo le linee guida per l'elaborazione e l'aggiornamento dei piani di emer-

genza esterna degli stabilimenti industriali a rischio di incidente rilevante, ha fissato le soglie di pericolo che, nel caso di rilasci di vapori tossici, coincidono con l' $LC_{50}$  (elevata letalità) e con l' $IDLH$ , (lesioni irreversibili) essendo l' $IDLH_{Benzene} = 500 \text{ ppm}$ .

Nel caso specifico sia le condizioni meteo sia l'immediato intervento delle squadre di soccorso hanno consentito di evitare problemi maggiori. L'emergenza ha comportato difficoltà sia per la tutela della sicurezza dei lavoratori, sia per la sospensione delle attività di movimentazione dei container via mare, con ripercussioni sul traffico cittadino causa blocco degli autocarri in ingresso all'area portuale.

Le esposizioni controllate sono la norma, ma è necessario portare maggiore attenzione alle situazioni che spesso si manifestano nelle condizioni ordinarie quali scarichi auto e industriali, rifiuti tossici... È ragionevole pensare che prevalgano gli effetti additivi nel caso di una miscela di inquinanti, ma ciò non sempre si verifica. Nel caso del Benzene ci conforta sapere che, come attestano numerosi studi (Ispesl 1995), in determinate condizioni fino al 50% della quantità inalata è espulsa con l'aria espirata.

Gli "sniffers" sono rivelatori puntuali le cui misure dipendono dalla posizione al momento dell'aspirazione, dal tempo di misura, dalle condizioni meteo esterne ma anche più propriamente dalle condizioni chimico/ambientali del sito. Durante l'attività lavorativa l'Igienista industriale ha tutto il tempo per pianificare le misure di tutela ritenute più opportune. In condizioni di emergenza spesso non si ha questa possibilità. È necessario decidere in breve tempo se vi è pericolo senza disporre di strumenti analitici di rilievo. Pur tuttavia, anche con strumenti campali di ultima generazione è possibile stimare in maniera conservativa per la sicurezza le condizioni anomale per i lavoratori ed i cittadini. È necessario, inoltre, migliorare l'utilizzo dei modelli previsionali di ricaduta. Molti tipi sono disponibili, ma non sempre di qualità elevata. Il modello di ricaduta è uno strumento necessario affinché le Pubbliche Autorità possano adottare per tempo i provvedimenti necessari.

Rispetto alla quantità "uptake", nel caso di superamento del TLV delle sostanze solo alcuni IBE sono disponibili. È auspicabile dunque che siano ampliati quei campi di ricerca che hanno come obiettivo la salute e la sicurezza dei lavoratori nei casi di inquinamento da sostanze pericolose. ■