

Piero Lovreglio¹, Leonardo Soleo¹, Luciano Greco², Ciro Marangella², Ignazio Drago¹, Giuseppe De Palma³, Pietro Apostoli³

Monitoraggio dell'esposizione ad elementi metallici nello stabilimento siderurgico di Taranto

¹ Dipartimento Interdisciplinare di Medicina, Sezione di Medicina del Lavoro, Università di Bari, Bari

² ILVA in Amministrazione Straordinaria, Taranto

³ Dipartimento di Specialità Medico Chirurgiche, Scienze Radiologiche e Sanità Pubblica, Università di Brescia, Brescia

RIASSUNTO. *Obiettivo.* Studiare, mediante monitoraggio biologico, la potenziale esposizione ad elementi metallici dei lavoratori che operano nello stabilimento siderurgico a ciclo integrale di Taranto.

Metodi. Sono stati esaminati 755 lavoratori di differenti aree di lavoro dell'impianto siderurgico, con potenziale esposizione occupazionale ad elementi metallici (Esposti), e 101 lavoratori dell'area Imbarco prodotti finiti dello stesso stabilimento, non esposti ad elementi metallici (Non espsti). Dopo la somministrazione di un questionario su attività lavorativa svolta, sede di domicilio ed abitudini voluttuarie, tutti i lavoratori hanno raccolto un campione di urine per la determinazione di Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb mediante spettrometria di massa accoppiata al plasma (ICP-MS), del Ni mediante spettrometria in assorbimento atomico (AAS), e della creatinina urinaria. Tutti i lavoratori, inoltre, sono stati sottoposti ad un prelievo di sangue venoso per la determinazione del Pb mediante AAS. È stato anche possibile disporre dei risultati dei campionamenti ambientali di Cr, Mn, Co, Cu, Cd, Hg, Pb e Ni eseguiti da ditte specializzate nello stesso periodo del biomonitoraggio in alcune delle aree di lavoro dove operano i lavoratori potenzialmente espsti.

Risultati. Nessuno degli elementi metallici determinati ha mostrato un superamento dello specifico BEI ACGIH, mentre solo Co e Zn urinari hanno evidenziato, solo nei non espsti, un superamento dei valori di riferimento del laboratorio che ha effettuato le analisi in più del 5% delle determinazioni (5.9%). Il confronto con i valori di riferimento della Società Italiana Valori di Riferimento (SIVR) ha mostrato un superamento in più del 5% delle determinazioni per il Cu urinario, sia nei lavoratori potenzialmente espsti (19.2%) che nei non espsti (19.8%), e per il Cd urinario, solo nei potenzialmente espsti (6%). Il confronto tra lavoratori potenzialmente espsti e non espsti ha mostrato concentrazioni più alte nei primi solo per il Mn urinario ($p < 0.05$). I risultati dei campionamenti ambientali hanno mostrato valori pressoché sempre inferiori al TLV-TWA ACGIH, con la maggior parte delle determinazioni inferiori ai rispettivi limiti di rilevabilità per tutti gli elementi metallici, con l'eccezione del Mn.

Conclusioni. Lo studio di biomonitoraggio non ha mostrato nei lavoratori potenzialmente espsti una presenza di elementi metallici più elevata rispetto a quella che si può osservare nei non espsti, con l'eccezione del Mn urinario che mostrava valori comunque compresi nei valori di riferimento SIVR e del laboratorio che ha eseguito le analisi.

Parole chiave: industria siderurgica, monitoraggio biologico, elementi metallici.

1. Introduzione

I lavoratori degli impianti siderurgici, in particolare gli addetti delle cosiddette "aree a caldo", sono potenzialmente espsti ad elementi metallici che possono essere presenti nelle materie prime utilizzate per la produzione della ghisa e dell'acciaio o utilizzati come correttivi per conferire le caratteristiche desiderate alle leghe finali. Precedenti ricerche hanno evidenziato un'esposizione a Mn, Pb, Cd, Ni, Co e Cr nelle acciaierie elettriche di seconda fusione che utilizzano rottami ferrosi come materie prime (1).

Nel complesso limitati sono i dati sull'esposizione ad elementi metallici nelle acciaierie a ciclo integrale, dove sono utilizzati come principali materie prime il minerale di ferro e il carbone (2-5). In particolare, non sono stati da noi reperite pubblicazioni di ricerche mediante biomonitoraggio per la valutazione della dose interna, nonostante da tempo esistano tecniche analitiche multielemento che consentono di valutare in modo affidabile l'esposizione ad elementi metallici.

L'obiettivo della ricerca che viene presentata è stato pertanto quello di studiare, attraverso la misura della dose interna, la potenziale esposizione ad elementi metallici dei lavoratori che operavano in diverse aree dello stabilimento siderurgico a ciclo integrale di Taranto, confrontandoli con un gruppo di lavoratori dello stesso stabilimento non espsti ad elementi metallici, anche al fine di consentire la stima del rischio per la salute dei lavoratori che ne può derivare.

2. Materiali e Metodi

2.1 Soggetti esaminati

Sono stati sottoposti a monitoraggio biologico 856 lavoratori maschi, di cui 755 appartenevano ad aree lavorative dell'impianto siderurgico con una possibile esposizione occupazionale ad elementi metallici (Espsti), quali Parchi minerari, Agglomerato, Altoforno 1 e 4, Acciaieria 2, Servizi acciaierie, Sbarco materie prime e Officine manutenzione centrale, e 101 all'area Imbarco prodotti finiti,

ABSTRACT. BIOMONITORING OF EXPOSURE TO METALLIC ELEMENTS IN THE STEELWORKS PLANT OF TARANTO.

Objective. To assess, by means of biological monitoring, the potential exposure to metallic elements of workers operating in the integrated route steelworks plant in Taranto.

Methods. A total of 755 workers from different working areas of the steelworks plant, with potential occupational exposure to metallic elements (Exposed), and 101 workers from the finished products embarking area of the same plant, not exposed to metallic elements (Not exposed), were examined. After the administration of questionnaire inquiring about working activity, residence location and lifestyle habits, all the workers collected a urine sample for the determination of Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), of Ni by atomic absorption spectrometry (AAS), and of urinary creatinine. Moreover, all the workers underwent venous blood sampling for the determination of Pb by AAS. The results of the environmental monitoring of Cr, Mn, Co, Cu, Cd, Hg, Pb and Ni, carried out by specialized companies in the same period of biomonitoring in some of the working areas where potentially exposed workers operate, were also obtained.

Results. None of the examined metallic elements showed values exceeding the specific ACGIH BEI, while only urinary Co and Zn exceeded the reference values of the laboratory where analyzes were carried out in more than 5% of the determinations (5.9%), only in the not exposed workers. Moreover, more than 5% of the determinations higher than the reference values of the Italian Reference Values Society (SIVR) were observed for urinary Cu, both in potentially exposed (19.2%) and in not exposed workers (19.8%), and for urinary Cd, only in potentially exposed workers (6%). Comparison between potentially exposed and not exposed workers showed higher concentrations in the former only for urinary Mn ($p < 0.05$). Environmental monitoring showed airborne concentrations of metallic elements almost always lower than TLV-TWA ACGIH, with most of the determinations below the respective limits of detection for all the metallic elements, except for Mn.

Conclusions. The study did not show the presence of metallic elements higher in the potentially exposed than in the not exposed workers, except for urinary Mn that, however, was always included both in SIVR and in the laboratory reference values.

Key words: steelworks industry, biomonitoring, metallic elements.

senza potenziale esposizione occupazionale ad elementi metallici (Non esposti) (Tabella I). Il reclutamento dei lavoratori delle diverse aree e/o reparti è stato effettuato in maniera casuale partendo dagli elenchi degli organici e ponendo come criterio di selezione l'anzianità lavorativa nell'area di almeno un anno.

A tutti i lavoratori esaminati è stato somministrato un questionario per raccogliere informazioni su dati anagrafici, domicilio, caratteristiche generali del soggetto, attività lavorativa attuale e pregressa, abitudini di vita e alimentari e storia sanitaria personale. Per studiare la concentrazione dei diversi elementi metallici in funzione della sede del domicilio dei lavoratori, questi sono stati successivamente suddivisi per domicilio in Taranto (Comune di Taranto, inclusi il quartiere Paolo VI e le frazioni Lama, S. Vito e Talsano, ed il Comune di Statte) e Fuori Taranto (Altri Comuni della Provincia di Taranto e Fuori Provincia di Taranto). Tutti i lavoratori hanno fornito il consenso informato scritto a partecipare al monitoraggio biologico, previa informazione sull'obiettivo dello stesso.

2.2 Monitoraggio biologico

Dopo la somministrazione del questionario, tutti i lavoratori hanno raccolto un campione di urine per la determinazione di Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb e Ni e sono stati sottoposti ad un prelievo di sangue venoso con sistema vacutainer utilizzando una provetta contenente come anticoagulante litio eparina per la determinazione del Pb. In ogni campione di urine è stata anche determinata la creatinina urinaria per verificare la diluizione del campione secondo i criteri dell'OMS (6).

Dopo la raccolta, le urine sono state immediatamente congelate a -20°C , trasportate presso la Sezione di Medicina del Lavoro "E.C. Vigliani" del Dipartimento Interdisciplinare di Medicina dell'Università di Bari e trasferite in ghiaccio secco al Laboratorio di Tossicologia Industriale dell'Università di Brescia. Le provette di sangue intero (5 ml) sono state invece mantenute sempre a temperatura di $+4^{\circ}\text{C}$ e così trasmesse al Laboratorio di Tossicologia Industriale dell'Università di Brescia. Il laboratorio è certificato in qualità ISO 9001:2000 n. 9122 SP16, sotto Controllo di Qualità Interno e partecipa al Controllo di Qualità Esterno (VEQ) dell'Institute for Quality Management in Occupational Medicine, Erlanger, Germany.

Le metodologie analitiche utilizzate sono di seguito riportate:

- Elementi metallici nelle urine (analisi multielemento): spettrometria di massa accoppiata al plasma con cella di reazione dinamica (ICP-MS-DRC) (7); Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb sono stati analizzati utilizzando il metodo Total Quant in modalità standard, mentre per il Cr è stato utilizzato il metodo della Cella di Reazione dinamica (DRC) con ammoniaca. Per valutare l'accuratezza del metodo sono stati utilizzati controlli certificati; il limite di rilevazione (LOD) è risultato compreso tra $0.01\ \mu\text{g/L}$ e $0.1\ \mu\text{g/L}$, il coefficiente di variazione (CV) pari al 10-15%.
- Ni urinario: spettrometria in assorbimento atomico Varian Zeeman (SpectraAA400), con effetto Zeeman per la correzione del fondo; la curva di calibrazione è stata ottenuta con aggiunte tra $2.5\ \mu\text{g/L}$ e $10\ \mu\text{g/L}$. Per valutare l'accuratezza del metodo sono stati utilizzati controlli certificati; il LOD è stato $0.1\ \mu\text{g/L}$, il range di linearità $0.1\ \mu\text{g/L} - 150\ \mu\text{g/L}$, il CV pari al 8.0%.

Tabella I. Lavoratori potenzialmente esposti e non esposti suddivisi per area di lavoro

AREA DI LAVORO	N.
LAVORATORI POTENZIALMENTE ESPOSTI	
- PARCHI MINERARI	121
- AGGLOMERATO	103
- ALTOFORNO 1 e 4	135
- ACCIAIERIA 2	131
- SERVIZI ACCIAIERIE	127
- SBARCO MATERIE PRIME	84
- OFFICINE MANUTENZIONE CENTRALE	54
- TOTALE	755
LAVORATORI NON ESPOSTI	
- IMBARCO PRODOTTI FINITI	101

- Pb ematico: spettrofotometria in assorbimento atomico (Spectra AADuo), il LOD è stato di 0.4 µg/dL e il CV pari al 4%; i valori sono stati espressi in µg/dL.
- Creatinina urinaria: metodo colorimetrico utilizzando la strumentazione ILab 350 (8); in ogni serie analitica erano presenti due controlli a livelli di concentrazione diversi; il limite di quantificazione (LOQ) è stato di 0.1 g/L, il range di misura 0.1-4 g/L.

2.3 Monitoraggio ambientale

È stato possibile disporre dei risultati dei campionamenti ambientali personali eseguiti da ditte specializzate su alcuni lavoratori operanti in alcune aree dello stabilimento nello stesso periodo in cui è stato effettuato il biomonitoraggio. Questi campionamenti hanno interessato le aree Agglomerato, Altoforno e Officine manutenzione centrale e prevedevano la determinazione, tra gli altri, di Cr, Mn, Co, Cu, Cd, Hg, Pb e Ni. I campionamenti delle frazioni inalabile e respirabile sono stati effettuati utilizzando campionatori personali a flusso costante di 2 L/min per le polveri inalabili e 2.2 ml/min per le respirabili, in accordo con i metodi Unichim 1998:2013 e Unichim 2010:2011 (9,10). Il materiale aerodisperso è stato raccolto per filtrazione su membrane di nitrato di cellulosa (diametro di 25 mm e porosità 0.8 µm), utilizzando il selettore IOM (Institute of Occupational Medicine) per le polveri inalabili, e un selettore dimensionale del tipo a ciclone (Higgins-Dewell) per le polveri respirabili. L'analisi degli elementi metallici è stata effettuata con spettrometro di massa accoppiato al plasma (ICP-MS) secondo quanto indicato dal metodo EPA 6020B-2014 (11). Il valore è stato espresso in µg/m³.

2.4 Analisi statistica

L'analisi statistica è stata effettuata utilizzando il programma SPSS (versione 14.0, Chicago, IL, USA). Il confronto tra medie è stato effettuato con test non parametrici

per variabili indipendenti. L'analisi della correlazione è stata effettuata utilizzando il test non parametrico di Spearman. Il livello di significatività è stato individuato per una p inferiore a 0.05.

Dall'analisi statistica non sono stati esclusi i valori degli elementi metallici che provenivano da urine di lavoratori che avevano presentato concentrazioni di creatinina al di fuori del range dell'OMS 0.3-3.0 g/L (39 lavoratori per gli esposti e 7 per i non esposti), al fine di garantire la rappresentatività dell'intero gruppo di lavoratori esaminati e dopo aver verificato che i risultati non mostravano sostanziali differenze dopo aver escluso i valori degli indicatori rilevati in queste urine.

3. Risultati

I lavoratori potenzialmente esposti ad elementi metallici nelle diverse aree di lavoro non differivano per le caratteristiche generali da quelli dell'area di lavoro Imbarco prodotti finiti, considerati non esposti, se non per l'età anagrafica inferiore in questi ultimi ($p < 0.001$) (Tabella II).

Nella Tabella III sono riportate le concentrazioni degli elementi metallici determinati nelle urine e nel sangue dei lavoratori esaminati suddivisi tra potenzialmente esposti e non esposti. Nelle matrici biologiche è stato possibile determinare sempre tutti gli elementi metallici studiati, ad eccezione del Cr urinario che è risultato inferiore al LOD nel 63.7% dei lavoratori potenzialmente esposti e nel 67.3% dei non esposti. Nella Tabella III è anche possibile rilevare che per nessuno degli elementi metallici è stato osservato un superamento dello specifico BEI ACGIH (12). Il confronto con i valori di riferimento del laboratorio che ha effettuato le determinazioni, inoltre, non ha evidenziato un superamento dei suddetti valori in più del 5% delle determinazioni per nessuno degli elementi metallici, se si escludono Co e Zn urinari che hanno mostrato

Tabella II. *Caratteristiche generali dei lavoratori esaminati suddivisi in esposti e non esposti*

	ESPOSTI				NON ESPOSTI			
	N. %	Media±DS	Mediana	Range	N. %	Media±DS	Mediana	Range
Età (anni) ^c	755	42.4±5.7	41.2	30.2-64.7	101	39.7±4.4	39.0	31.6-54.5
BMI (Kg/m ²)	755	27.2±3.9	26.5	19.0-48.4	101	26.7±3.5	26.4	16.7-38.6
Anzianità lavorativa (anni)	755	15.6±2.8	15.8	3.8-29.0	101	15.2±2.0	15.0	7.0-20.0
Abitudine al fumo di sigaretta								
- Fumatori	33.2%				35.0%			
- Non fumatori	38.1%				39.0%			
- Ex fumatori	28.7%				26.0%			
Numero di sigarette/die (nei fumatori)	250	14.3±6.8	15.0	1-40	35	15.2±8.1	15.0	3-40
Pacchetti/anno (in fumatori+ex-fumatori)	466	14.4±11.0	13.0	0.2-90	61	12.3±8.5	11.0	1-50
Consumo di alcol								
- Astemi	21.4%				26.0%			
- Bevitori occasionali	53.5%				55.0%			
- Bevitori abituali	25.1%				19.0%			
Domicilio								
- Taranto	36.0%				44.0%			
- Fuori Taranto	64.0%				56.0%			

^ap<0.05; ^bp<0.01; ^cp<0.001

Tabella III. Confronto dei risultati degli elementi metallici determinati nelle matrici biologiche di 755 lavoratori potenzialmente esposti ad essi e 101 non esposti dello stabilimento siderurgico di Taranto con i BEI ACGIH ed i valori di riferimento SIVR 2017 e del laboratorio di Brescia

Elementi metallici		Mediana	95° percentile	Range	N. casi <LOD	N. casi >VRB	N. casi >95° SIVR	BEI ACGIH 2018	VRB 5°-95° percentile	Valori di riferimento SIVR 2017 5°-95° percentile
Cromo urinario (µg/L)	Esposti	<0.05	0.36	<0.05-1.60	474	3	5	25	0.05 - 0.70	0.05 - 0.60
	Non esposti	<0.05	0.34	<0.05-3.90	68	1	1			
Manganese urinario (µg/L) ^a	Esposti	0.23	0.75	0.10-1.60	0	0	2	-	0.1 - 5.0	0.04 - 1.50
	Non esposti	0.15	0.59	0.10-1.60	0	0	1			
Cobalto urinario (µg/L)	Esposti	0.51	1.40	0.05-5.10	0	31	8	15	0.1 - 1.5	0.08 - 2.2
	Non esposti	0.50	1.79	0.05-5.10	0	6	3			
Rame urinario (µg/L) ^a	Esposti	16.3	31.0	0.8-88.6	0	13	143	-	5.8 - 36	5.01 - 24
	Non esposti	17.8	30.9	2.8-46.1	0	2	20			
Zinco urinario (µg/L) ^a	Esposti	283.5	867.9	5-4197	0	35	14	-	200 - 900	ND - 1048
	Non esposti	309.0	928.3	34-1234	0	6	3			
Cadmio urinario (µg/L)	Esposti	0.28	1.00	0.05-5.00	0	4	45	5.0*	0.1 - 1.5	0.1 - 0.9
	Non esposti	0.27	0.67	0.05-0.80	0	0	0			
Mercurio urinario (µg/L) ^a	Esposti	0.38	1.60	0.10-5.00	0	0	0	20*	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0
	Non esposti	0.46	1.88	0.10-4.10	0	0	0			
Piombo urinario (µg/L)	Esposti	0.57	1.80	0.05-6.60	0	0	9	-	0.4 - 7.0	0.17 - 2.64
	Non esposti	0.58	1.86	0.10-8.60	0	1	1			
Nichel urinario (µg/L) ^c	Esposti	0.8	2.9	0.1-14.5	0	15	10	-	0.1 - 4.0	0.37 - 4.44
	Non esposti	1.5	3.5	0.1-9.3	0	1	1			
Piombo ematico (µg/dL) ^c	Esposti	1.2	3.5	0.4-8.5	0	5	11	20	0.5 - 6.3	0.74 - 5.17
	Non esposti	1.7	4.4	1.0-7.9	0	1	1			

^ap<0.05; ^bp<0.01; ^cp<0.001 * Espresso come µg/g creatinina
VRB = Valori di riferimento laboratorio Brescia

entrambi, solo nei non esposti, un numero di determinazioni superiori ai valori di riferimento nel 5.9% dei casi. Il confronto con i valori di riferimento della Società Italiana Valori di Riferimento (SIVR), invece, ha mostrato un superamento in più del 5% delle determinazioni per il Cu urinario, sia nei lavoratori potenzialmente esposti (19.2%) che nei non esposti (19.8%), e per il Cd urinario, solo nei potenzialmente esposti (6%) (13).

Il confronto statistico tra lavoratori potenzialmente esposti e non esposti ha mostrato concentrazioni più alte nei primi solo per il Mn urinario (p<0.05), mentre per Cu, Zn, Hg, Ni urinari e Pb ematico sono risultate concentrazioni più alte nei non esposti rispetto ai potenzialmente esposti. Il confronto per singolo elemento metallico e per singola area di lavoro, inoltre, ha mostrato concentrazioni significativamente più basse nel gruppo controllo interno solo per il Cr rispetto ai lavoratori dell'area Officine manutenzione centrale (p<0.001), per il Mn rispetto a quelli delle aree Parchi minerari (p<0.01) e Officine manutenzione centrale (p<0.001), e per il Pb urinario rispetto a quelli dell'area Officine manutenzione centrale (p<0.05).

Lo studio della concentrazione dei diversi elementi metallici in funzione della sede del domicilio dei lavoratori, ha evidenziato che per Cr, Co, Cu e Zn, i domiciliati in Taranto non presentano alcuna differenza significativa rispetto a quelli domiciliati Fuori Taranto. I lavoratori domiciliati Fuori Taranto, invece, presentano concentrazioni

significativamente più elevate rispetto a quelli domiciliati in Taranto per Mn e Hg urinari (p<0.01) e per il Pb ematico (p<0.01), mentre per il Cd i lavoratori domiciliati in Taranto presentano concentrazioni dell'elemento metallico significativamente più elevate rispetto a quelli domiciliati Fuori Taranto (p<0.05).

È stata eseguita su tutti i lavoratori considerati come unico gruppo l'analisi di correlazione tra concentrazioni dei singoli elementi metallici ed età anagrafica, BMI, anzianità lavorativa in stabilimento e nell'area di appartenenza, numero di sigarette/die nei fumatori, pacchetti/anno nei fumatori+ex fumatori, numero unità alcoliche nei bevitori abituali+occasionali. È risultata una correlazione significativa e positiva tra età e, rispettivamente, Cd, Pb urinario e Pb ematico, tra BMI e, rispettivamente, Co, Cu e Zn, tra anzianità lavorativa in stabilimento e Cu, Hg e Ni, tra numero di sigarette/die nei fumatori e Co, Zn e Cd, tra numero pacchetti/anno e Co, Cd e Pb urinario e tra numero unità alcoliche/settimana e Zn, Pb urinario, e Pb ematico, e significativa e negativa tra anzianità lavorativa nell'area di lavoro e Pb ematico e tra numero pacchetti/anno e Hg.

I risultati dei campionamenti ambientali eseguiti nelle aree Agglomerato ed Altoforno hanno mostrato, pressoché per tutti gli elementi metallici, concentrazioni inferiori al LOQ in più della metà delle determinazioni, con l'esclusione del Mn e, solo per l'Agglomerato, anche del Cu (Tabella IV). I risultati dei campionamenti effettuati

Tabella IV. Risultati dei campionamenti ambientali effettuati nelle aree Agglomerato, Altoforno e Officine manutenzione centrale

Elementi metallici ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tipo polveri	AGGLOMERATO			ALTOFORNO			OFFICINE MANUTENZIONE CENTRALE			TLV-TWA ACGIH 2018
		$N_{<LOD}/N$	Mediana	Range	$N_{<LOD}/N$	Mediana	Range	$N_{<LOD}/N$	Mediana	Range	
Cromo	Inalabile	53/73	-	<0.08-0.33	44/60	-	<0.8-0.25	0/25	0.86	0.12-10.5	500
Manganese	Inalabile	0/74	0.86	0.11-37.7	0/60	0.22	0.04-1.12	0/25	1.40	0.21-142.00	100
	Respirabile	0/71	0.47	<0.70-85.0	0/60	0.08	<0.70-2.35	0/26	0.98	0.10-70.00	20
Cobalto	Inalabile	70/71	-	<0.04-0.07	60/60	-	<0.04	22/25	-	<0.04-0.13	20
Rame	Inalabile	35/74	0.09	<0.08-3.24	46/60	-	<0.8-0.62	0/25	1.2	0.13-56.0	200
Cadmio	Inalabile	73/73	-	<0.07	60/60	-	<0.08	23/25	-	<0.07-0.56	10
Mercurio	Inalabile	71/71	-	<0.01	60/60	-	<0.02	21/25	-	<0.02-0.08	25
Piombo	Inalabile	44/74	-	<0.08-22.1	52/60	-	<0.08-0.99	11/25	0.13	<0.08-2.16	50
Nichel	Inalabile	59/73	-	<0.07-0.21	54/60	-	<0.08-0.41	0/25	0.34	0.09-121.00	1500

presso l'area Officine manutenzione centrale, invece, hanno mostrato concentrazioni pressoché sempre inferiori al LOQ per Co, Cd e Hg, mentre per Cr, Mn, Cu, Pb e Ni sono stati osservati valori mediani sempre almeno due ordini di grandezza inferiori al TLV-TWA proposto dall'ACGIH.

4. Discussione

Il biomonitoraggio di elementi metallici, eseguito attraverso la determinazione di Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, e Ni nelle urine e di Pb nel sangue dei lavoratori dello stabilimento siderurgico a ciclo integrale di Taranto, non ha mostrato, in generale, una loro concentrazione più elevata rispetto a quella che si può rilevare nel gruppo di controllo interno, con l'eccezione del Mn urinario.

Per Cr, Co, Cd, Hg urinari e Pb ematico, il confronto con il rispettivo BEI del limite superiore del range dei valori osservati di questi elementi metallici, ha mostrato una concentrazione che è pressoché sempre di 1-2 ordini di grandezza inferiore a quest'ultimo (12). Per il Cd, inoltre, le concentrazioni sono risultate sempre inferiori anche al valore limite biologico proposto dallo SCOEL di 2 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinina, più protettivo rispetto al BEI dell'ACGIH (14).

Il confronto con i valori di riferimento del laboratorio che ha effettuato le determinazioni e della SIVR ha mostrato un superamento del 5% del numero di lavoratori con valori oltre il 95° percentile di riferimento principalmente per il Cu, elemento metallico essenziale, sia nei potenzialmente esposti che nei non esposti. Questo risultato può essere spiegato con la larga variabilità del Cu urinario nella popolazione generale, che giustifica anche la differenza tra i valori di riferimento del laboratorio di Brescia e quelli proposti dalla SIVR. Il Cu urinario, inoltre, non è un indicatore biologico raccomandato dagli organismi nazionali e internazionali in quanto mancano dati sulla relazione tra i livelli di esposizione occupazionale e la sua eliminazione urinaria. Per il Cd, invece, è da considerare che solo nel 6.0% è stato osservato un superamento dei valori SIVR, che peraltro si riferiscono ad una popolazione di non fumatori o ex-fumatori da almeno 5 anni.

I risultati osservati, confrontati con quelli riportati in una indagine di biomonitoraggio di elementi metallici nelle urine di 49 lavoratori dell'ILVA di Taranto eseguita nel 2005 (15), hanno evidenziato nel 2017 concentrazioni simili o leggermente più basse rispetto a quelle rilevate in precedenza, tenendo conto che lo studio attuale ha compreso 856 lavoratori, che sono molto più rappresentativi della popolazione lavorativa dello stabilimento rispetto a quanto descritto nel precedente studio.

Il confronto per singolo elemento metallico e per singola area di lavoro tra i lavoratori potenzialmente esposti ad elementi metallici e quelli non esposti del gruppo controllo dell'area di lavoro Imbarco prodotti finiti, ha mostrato concentrazioni significativamente più alte rispetto al gruppo controllo soltanto in un numero molto limitato di confronti. Se poi si considera che tre di questi superamenti sono superiori per i lavoratori delle Officine manutenzione centrale, ne consegue che si può ritenere che i lavoratori delle aree di lavoro studiate generalmente non hanno presentato nelle matrici biologiche un incremento di alcun elemento metallico rispetto a quelli dell'area Imbarco prodotti finiti, con la parziale eccezione dei lavoratori delle Officine manutenzione centrale, in accordo peraltro anche con i risultati dei campionamenti ambientali effettuati nel periodo dello studio. Infatti, nonostante non fosse possibile studiare a livello individuale la relazione tra i risultati dei campionamenti ambientali e biologici in quanto effettuati in giornate lavorative differenti, entrambi i campionamenti suggeriscono una possibile maggiore esposizione di elementi metallici, seppur modesta, per i lavoratori delle Officine manutenzione centrale.

La relazione tra concentrazioni di elementi metallici e sede del domicilio dei lavoratori esaminati non ha mostrato una univoca più elevata loro presenza nei lavoratori con domicilio a Taranto rispetto a quelli con domicilio fuori Taranto e le differenze osservate sono da interpretare nell'ambito della normale variabilità che si osserva tra gruppi di popolazione generale. Le relazioni significative osservate tra Cd ed età e, soprattutto, abitudine tabagica, invece, sono ben note in letteratura. Il fumo di sigarette, infatti, è considerata la principale fonte di esposizione a Cd nei fumatori ed è stato stimato che essi sono esposti a

1.7 µg di Cd per ogni sigaretta fumata (16). Anche le associazioni tra Pb ed età, abitudine tabagica e consumo di alcol confermano i dati di letteratura, in particolare per quanto riguarda il consumo di vino.

In conclusione, lo studio di biomonitoraggio di elementi metallici eseguito sui lavoratori dell'impianto siderurgico a ciclo integrale di Taranto fornisce, per numero di lavoratori esaminati, un contributo importante alla conoscenza sulla possibile esposizione occupazionale ad elementi metallici nella produzione dell'acciaio. Esso, in generale non ha mostrato nei lavoratori potenzialmente esposti una presenza più elevata di elementi metallici rispetto a quella che si può osservare nei non esposti, se si esclude quanto descritto per il Mn urinario. La sede del domicilio non è sembrata influenzare in modo univoco la presenza nelle urine e nel sangue di alcun elemento metallico. I risultati ottenuti dal biomonitoraggio di elementi metallici nelle urine e nel sangue dei lavoratori delle aree di lavoro considerate, pertanto, consentono in generale di escludere un rischio per la salute correlabile con un'esposizione occupazionale agli elementi metallici misurati.

Ringraziamenti

Si ringraziano la Direzione sanitaria dello stabilimento di Taranto dell'Ilva SpA in amministrazione straordinaria per la collaborazione prestata durante lo svolgimento del biomonitoraggio e tutti i lavoratori per la loro disponibilità a partecipare.

Bibliografia

- 1) De Palma G, Corsini A, Gilberti E, et al. Monitoraggio biologico dell'esposizione ad elementi cancerogeni e ad idrocarburi policiclici aromatici in quattro settori metallurgici secondari. *G Ital Med Lav Ergon* 2012; 34 (3 Suppl): 44-7.
- 2) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Manganese. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service: ATSDR, 2012.
- 3) Hamzah NA, Mohd Tamrin SB, Ismail NH. Metal dust exposure and lung function deterioration among steel workers: an exposure-response relationship. *Int J Occup Environ Health* 2016; 22: 224-32.
- 4) Hughson GW, Galea KS, Heim KE. Characterization and assessment of dermal and inhalable nickel exposures in nickel production and primary user industries. *Ann Occup Hyg* 2010; 54: 8-22.
- 5) Wronska-Nofer T, Pisarska A, Trzcinka-Ochocka M, et al. Scintigraphic assessment of renal function in steel plant workers occupationally exposed to lead. *J Occup Health* 2015; 57: 91-9.
- 6) World Health Organization. Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace, vol. 1. Geneva, Switzerland: WHO, 1996.
- 7) Apostoli P. Elements in environmental and occupational medicine. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2002; 778: 63-97.
- 8) Benedict SR, Behre JA. Some application of a new color reaction for creatinine. *Journal of Biological Chemistry* 1936; 114: 515-32.
- 9) UNICHIM. Metodo 1998:2013. Ambienti di lavoro - Determinazione della frazione inalabile delle particelle aerodisperse - Metodo gravimetrico. UNICHIM, 2013
- 10) UNICHIM. Metodo 2010:2011. Ambienti di lavoro - Determinazione della frazione respirabile delle particelle aerodisperse - Metodo gravimetrico. UNICHIM, 2011
- 11) EPA. Method 6020B. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Environmental Protection Agency, 2014.
- 12) American Conference of Governmental Industrial Hygienists. TLVs and BEIs for chemical substances and physical agents. Cincinnati, OH, US: ACGIH, 2018.
- 13) Italian Society of Reference Values. 4^a lista dei valori di riferimento per elementi, composti organici e loro metaboliti. Edizione 2017. SIVR, 2017.
- 14) Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. SCOEL/OPIN/136 for cadmium and inorganic compounds. SCOEL 08 February 2017.
- 15) Soleo L, Lovreglio P, Panuzzo L, et al. Valutazione del rischio per la salute da esposizione a elementi metallici nei lavoratori del siderurgico e nella popolazione generale di Taranto (Italia). *G Ital Med Lav Erg* 2012; 34: 381-91.
- 16) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Cadmium. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service: ATSDR, 2012.

Corrispondenza: Piero Lovreglio, Dipartimento Interdisciplinare di Medicina, Sezione di Medicina del Lavoro "E.C. Vigliani", Università di Bari Aldo Moro. Policlinico, Piazza Giulio Cesare 11, 70124 Bari, Italy, Tel. ++390805478218, E-mail: piero.lovreglio@uniba.it