

IL RISCHIO CHIMICO BASSO PER LA SICUREZZA: L'INDIVIDUAZIONE DEI PRINCIPALI FATTORI PER EFFETTUARE UNA VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO PER LA SICUREZZA

Bruno Marchesini (1), Patrizia Ferdenzi (2)

- (1) SPSAL Dipartimento di Sanità Pubblica Azienda USL di Bologna
(2) SPSAL Dipartimento di Sanità Pubblica Azienda USL di Reggio Emilia

INTRODUZIONE

Volendo trattare di valutazione del rischio chimico, è opportuno partire dalla definizione di valutazione dei rischi riportata nelle Linee Guida DG V CEE: *“Procedimento di valutazione dei rischi per la sicurezza e la sanità dei lavoratori, nell'espletamento delle loro mansioni, derivante dalle circostanze del verificarsi di un pericolo sul luogo di lavoro”* [1]. Già nelle Linee Guida europee si trova il concetto di rischio per la sicurezza e la salute dei lavoratori, ripreso successivamente dal D.Lgs.25/02 prima ed ora trasferito nel Titolo IX, Capo I del D.Lgs.81/08.

A seconda della natura degli agenti chimici pericolosi, le modalità d'azione del rischio chimico possono infatti comportare delle conseguenze immediate sulle persone, sulle cose o sull'ambiente (infortunio/incidente: incendio, esplosione, ustione chimica, intossicazione, asfissia, reazione allergica improvvisa, ecc...) oppure delle conseguenze che si manifestano dopo un certo tempo di esposizione (malattia).

La “novità” del D.Lgs.81/08 è quella di esplicitare le diverse modalità d'azione del rischio chimico introducendo due soglie di rischio, BASSO per la sicurezza e IRRILEVANTE per la salute, al superamento delle quali scattano per il datore di lavoro una serie di obblighi specifici (le misure specifiche di protezione e prevenzione, le disposizioni in caso di incidenti o di emergenza, la sorveglianza sanitaria e le cartelle sanitarie e di rischio).

L'obiettivo del presente lavoro è quello di fornire alcuni criteri per individuare i principali fattori da utilizzare nella definizione del valore di soglia BASSO per la valutazione del rischio chimico per la sicurezza.

RISCHIO CHIMICO PER LA SICUREZZA

La classificazione di pericolo si basa sulle proprietà intrinseche delle sostanze e dei preparati che possono rappresentare un pericolo all'atto della loro normale manipolazione o utilizzazione [2]. Si possono individuare le seguenti categorie:

1. **Categorie di pericolo per la sicurezza** (proprietà fisico-chimiche): esplosivo, infiammabile, facilmente infiammabile, estremamente infiammabile, comburente
2. **Categorie di pericolo per la salute** (proprietà tossicologiche a breve e medio termine): molto tossico, tossico, nocivo, sensibilizzante per via inalatoria e per via cutanea, corrosivo, irritante
3. **Categorie di pericolo per la salute** (proprietà tossicologiche a lungo termine): cancerogeno, mutageno e tossico per il ciclo riproduttivo di 1, 2 e 3 categoria .

Esistono anche criteri di classificazione basati sugli effetti sull'ambiente che però non interessano questa trattazione.

Da un'attenta disamina dei requisiti generali per la classificazione e l'etichettatura di sostanze e preparati pericolosi sarebbe possibile individuare un quarto gruppo, che si potrebbe denominare "**Categorie di pericolo sia per la salute che per la sicurezza**", in cui potremmo compiere l'esercizio di inserire quelle proprietà tossicologiche a breve termine (ad esempio corrosive, sensibilizzanti, irritanti), con effetti acuti immediati, anche dovuti ad un'unica esposizione.

In questo gruppo si potrebbero inserire anche quelle sostanze che non sono ancora state classificate pericolose o hanno la classificazione non ancora aggiornata in riferimento ai criteri di classificazione riportati nell'Allegato VI della Direttiva 67/548/CEE (in Italia Allegato VIII D.M.14 giugno 2002), ma che possono risultare pericolose per la sicurezza a causa di altre proprietà; un esempio può essere quello degli agenti chimici asfissianti, sia quelli che sono tali perché abbassano il tenore di ossigeno (ad es. azoto, anidride carbonica, gas nobili, ecc...) sia quelli anche ad azione sistemica (ad es. clorofluorocarburi, ecc..). Altre sostanze che vi possono rientrare sono ad esempio gli oli essenziali naturali; alcuni di questi possono essere classificati sensibilizzanti per via inalatoria in quanto si può dimostrare scientificamente che possano scatenare in una popolazione molto ampia di individui una ipersensibilità respiratoria specifica provocando, anche se non necessariamente, reazioni allergiche immunomediate che possono condurre fino alla morte attraverso l'arresto cardiorespiratorio (shock anafilattico).

Si riprenda allora quanto riportato nella definizione delle Linee Guida CEE "*La valutazione dei rischi è un esame sistematico di tutti gli aspetti del lavoro intrapreso per definire quali siano le cause probabili di lesioni o di danni, sia che risulti possibile eliminare il pericolo oppure ciò non risulti possibile*".

Questo significa che, nel caso degli agenti chimici pericolosi, il percorso di valutazione dei rischi, in particolare per la sicurezza deve, prima di tutto, essere in grado di identificare e classificare gli agenti chimici che possono costituire fattori di rischio per la sicurezza dei lavoratori, che si trovano nelle categorie della schematizzazione sopra riportata.

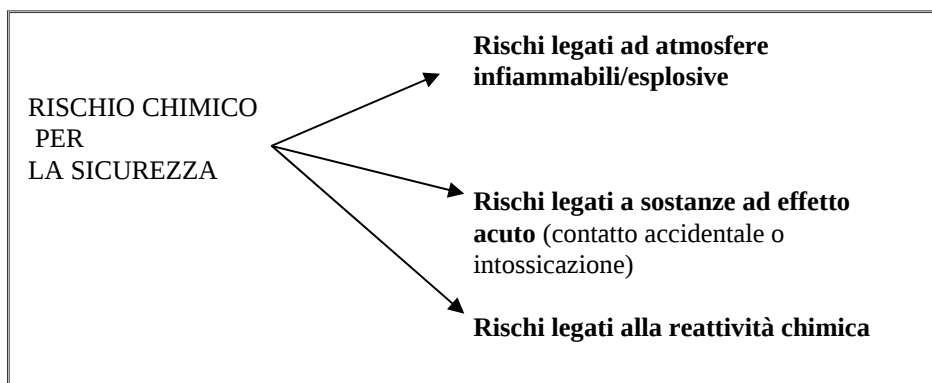
Per ogni sostanza o preparato devono essere note la composizione chimica e le caratteristiche fisico-chimiche, nonché quelle relative alla sicurezza nell'utilizzo, nella manipolazione e nello stoccaggio (ad esempio, la tensione di vapore, i limiti di infiammabilità, il pH di soluzioni acquose, l'incompatibilità con altri prodotti, ecc...).

Molte di queste informazioni si possono ricavare dalle schede di sicurezza, ma a volte le schede non sono sufficienti alla definizione delle proprietà di pericolo e quindi è necessario ricorrere a banche dati più specifiche che riportino quelle caratteristiche fisico-chimiche delle sostanze più importanti per la valutazione del rischio per la sicurezza. A queste informazioni vanno aggiunte le quantità utilizzate, la frequenza e la modalità d'uso.

Identificati gli agenti chimici pericolosi, l'analisi deve continuare definendo gli scenari incidentali *credibili* (cioè con una possibilità di accadimento non remota), la gravità delle conseguenze e la frequenza attesa di accadimento di ciascun scenario incidentale (stima del rischio) [3].

I fattori di rischio chimico per la sicurezza legati agli agenti chimici sono infine schematizzati nella Figura 1 e riguardano incendi, esplosioni, contatto accidentale con liquidi corrosivi, esposizione a sensibilizzanti, intossicazioni, reazioni pericolose in determinate condizioni (legate alla reattività dell'agente chimico).

Figura 1: I fattori di rischio chimico per la sicurezza degli agenti chimici



VALUTAZIONE DEL RISCHIO BASSO PER LA SICUREZZA: ATMOSFERE INFIAMMABILI/ESPLOSIVE

Nella vecchia pratica della gestione della sicurezza contro gli effetti derivanti dalla presenza di sostanze potenzialmente esplodibili (d'ora in avanti sostanze infiammabili) l'approccio normativo era definito dal D.P.R.547/55, che vedeva una rigida applicazione di sistemi "a prova di esplosione", antideflagranti (la prima

norma sull'AD-PE è degli anni sessanta) e stagni, indipendentemente dal livello di rischio effettivo. La norma non faceva infatti alcuna distinzione per quanto attiene alle zone pericolose.

Soltanto una ventina d'anni dopo l'entrata in vigore del D.P.R.547/55 nascono, su iniziativa del CEI, le moderne norme tecniche basate sulla identificazione delle zone antideflagranti (AD) in base ai centri di pericolo e sulla definizione delle caratteristiche tecniche degli impianti elettrici che dovevano rendere possibile la sicura operatività in tali zone. La prima norma CEI 64-2 (ed. 1972, fasc. 319), ispirata alle norme NFPA americane, introduce quindi, per la prima volta, la valutazione del rischio di esplosione. Le zone con pericolo di esplosione sono associate ad una diversa probabilità di presenza dell'atmosfera esplosiva, crescente dalla zona 2 alla zona 1 alla zona 0. Il metodo è "geometrico" e non tiene conto delle condizioni fisiche della sorgente di emissione (pressione, temperatura, stato liquido o gassoso, velocità di emissione), ma senza dubbio stabilisce dei limiti, spesso in modo molto conservativo, delle zone con pericolo di esplosione.

Esisteva allora un limite normativo, definito dal D.M.22/12/1958, ai quantitativi delle sostanze infiammabili che facevano scattare gli obblighi di verifica degli impianti elettrici nei luoghi di "classe 1"; tutte le sostanze presenti in quantitativi inferiori a tali limiti quantitativi potevano determinare luoghi con pericolo di esplosione "di classe 3", se presenti in "quantità significative ai fini della determinazione di una atmosfera pericolosa" (alla "classe 2" erano invece da ricondursi le polveri infiammabili, per le quali comunque non era previsto un limite quantitativo).

A questo scopo la norma prevedeva che fosse il progettista o l'utente dell'impianto di lavorazione o del deposito a definire le quantità minime sulla base di criteri qualitativi quali l'ubicazione, l'estensione del locale, le condizioni di ventilazione, il sistema di contenimento, lavorazione e deposito, la temperatura di infiammabilità delle sostanze. Veniva comunque definita la qualificazione della zona C3Z1 che era considerata con pericolo di esplosione: quantità piccola di sostanza infiammabile ma in un ambiente a ventilazione impedita.

A partire dal 1982 si attua una sistematizzazione delle conoscenze in materia di atmosfere esplosive con l'entrata in vigore della prima Direttiva "ATEX 1", la direttiva 76/117/CEE del 18 dicembre 1975, che prevede i requisiti e le procedure per definire la conformità degli apparecchi e dei sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva. (direttiva quadro relativa al materiale elettrico destinato ad essere utilizzato in atmosfera esplosiva di superficie), seguita dalla direttiva 79/196/CEE del 6 febbraio 1979, recepita in Italia con D.P.R. 21 luglio 1982, n.675, dalla direttiva "ATEX 2" e dalla direttiva 82/130/CEE (Legge 17 aprile 1989, n.150), e dalla "ATEX 3" per le miniere.

Le prime 3 ATEX stabiliscono quindi l'obbligo di certificazione del materiale Ex da parte di un organismo autorizzato (certificato di conformità o certificato di controllo nazionale). Permane la suddivisione tra impianti di superficie (industriali) e le miniere.

La direttiva “ATEX 4” (D.P.R.126/98, regolamento di attuazione della direttiva 94/9/CE) supera questa distinzione, lascia però fuori incredibilmente il materiale elettrico utilizzato nei luoghi con presenza di esplosivi. Inoltre, fatto molto importante, considera tutte le sorgenti di accensione e non soltanto quelle elettriche (vedi Norma UNI 1127/1 e Norma UNI 1127/2).

La direttiva 94/9/CE è una direttiva cosiddetta del “nuovo approccio” basata sui RES, e non prevede una lista chiusa di modi di protezione.

Nel 2003 entrano in vigore la Norma CEI-EN 60079-10 seconda edizione (per i gas ed i vapori) e la Norma CEI-EN 50281-3, CEI 31-52 anno 2003 fasc. 6497 (per le polveri, ora pubblicata come Norma CEI-EN 61241-10, CEI 31-66, anno 2006, fasc. 8290).

Queste norme, ma soprattutto le relative guide (CEI 31-25, CEI 31-35, CEI 31-35 A), aiutano i valutatori del rischio e i progettisti a decidere la classificazione e, in base ai parametri indicati, l'estensione delle zone pericolose.

Le linee guida interregionali, emanate a seguito dell'entrata in vigore del D.Lgs.25/02 per fornire indicazioni agli operatori in merito alla “moderatezza” del rischio per la sicurezza (già d'allora comunque identificabile come rischio basso per la sicurezza), fornivano i criteri seguenti:

- rischio basso di incendio (punto 1.4.4 del D.M.10/3/98);
- luogo non pericoloso (Norma CEI-EN 60079-10) e CEI 64-2;
- luogo non pericoloso Direttiva 99/82/CE.

Il primo caso pareva applicabile soprattutto a realtà di tipo non manifatturiero in quanto entravano in gioco, oltre alla natura delle sostanze in gioco (“a basso tasso di infiammabilità”), aspetti relativi alla gestione (“scarsa possibilità di sviluppo di principi di incendio”) ed alla compartimentazione (“probabilità di propagazione limitata in caso di eventuale incendio”). In nessun caso veniva considerata la quantità, che pure, in base alla direttiva 98/24/CE di origine era il fattore primario preso in considerazione.

Un'applicazione eccessivamente “semplificata” di questo passaggio ha quindi portato nella pratica a classificare molti luoghi a rischio basso semplicemente perché non a rischio medio o elevato (finanche a casi di identificazione in un unico livello di rischio l'intera azienda!).

Si tratta quindi di un criterio che non può essere preso in esame da solo, ma deve essere necessariamente abbinato agli altri due.

Per l'analisi di quanto contenuto nel secondo criterio occorre riflettere sul fatto che, con l'abrogazione della norma CEI 64-2 conclusasi definitivamente nel 2001 (rimane operativa per i soli luoghi di classe “0”), era necessario si procedesse ad una nuova classificazione delle zone pericolose, in particolare quelle precedentemente trattate come luoghi di classe 3.

In generale questo percorso non è stato fatto, presumibilmente perché gli obblighi di verifica degli impianti elettrici AD era obbligatoria solo per i luoghi di classe 0 o 1

ai sensi della Norma CEI 64-2 e per i luoghi di classe 2, quantomeno per quelli elencati nella tabella “B” del D.M.22/12/58.

Si ritiene invece che proprio su questo aspetto si sarebbe dovuta maggiormente concentrare l’attenzione del valutatore.

Risulta evidente come il fattore quantità sia basilare per discriminare le situazioni ad alto rischio rispetto a quelle a basso rischio, ma è possibile al tempo stesso concentrarsi solo sul fattore quantità di sostanza infiammabile per l’esclusione del rischio?

Le norme tecniche in materia non pongono esplicitamente delle soglie di non rischio in termini delle quantità manipolate, e richiedono che sia fatto il percorso completo della valutazione del rischio.

Rimane quindi aperto il problema di una semplificazione circa i quantitativi ragionevolmente da considerarsi come determinanti un rischio basso ai fini della sicurezza da un lato e, dall’altro, la disponibilità di metodi rapidi per discriminare le situazioni a maggior rischio in fase screening in presenza di un numero elevato di sostanze con caratteristiche di infiammabilità.

Un esempio di semplificazione potrebbe essere quello contenuto nella Guida applicativa CEI 31-35 A (GF-4) che tratta del rischio da esplosione nei laboratori chimici (escludendo le sostanze chimicamente instabili). Si tratta di attività nelle quali, pur in presenza di inneschi significativi (oltre a impianti elettrici, fiamme libere e superfici calde) le sostanze in gioco singolarmente sono “in piccole quantità” e sono contenute in recipienti normalmente chiusi.

In questo caso l’adozione di misure minime consente di “rendere il luogo non pericoloso” cioè luogo in cui non si prevede la presenza di un’atmosfera esplosiva per la presenza di gas infiammabili in quantità tale da richiedere provvedimenti particolari per la realizzazione, l’installazione e l’impiego di prodotti (apparecchi, sistemi di protezione, dispositivi, componenti e relative combinazioni) come definiti nel D.P.R.126/98”.

Quindi, la sussistenza del fattore “***piccola quantità***” (frazione di litro) e l’attuazione di misure compensative (provvedimenti riferiti ai locali, alle attrezzature ed ai comportamenti) può portare a classificare come “basso” il rischio di esplosione/incendio.

Un altro riferimento, utile soprattutto nella fase iniziale di valutazione del rischio, è contenuto nella metodologia , sviluppata dall’INRS, in merito alla gerarchizzazione dei rischi, in particolare di quella del rischio incendio-esplosione (ESRIE).

Il modello prevede l’individuazione dei seguenti determinanti del rischio:

- la classe di pericolosità degli agenti chimici;
- la classe della quantità di prodotto presente/consumata (per il rischio incendio);
- la classe della sorgente di innesco.

Come è subito chiaro il metodo non rappresenta una sostituzione della valutazione ATEX, ma rappresenta un utile strumento di screening per il successivo approfondimento previsto dalla norma.

Il primo di questi elementi è quello della classe di infiammabilità. Vengono individuati cinque livelli (Tabella 1):

Tabella 1: Definizione delle classi di infiammabilità

CLASSE	SIMBOLO	FRASI DI RISCHIO
I	Nessuno	Nessuna Materiale solido compatto
II	Nessuno	Materiale solido e liquido combustibile R14, R15, R14/15, R15/29 e probabilità accidentale di contatto con l'acqua
III	Nessuno	R10
IV	F	R11, R30
IV	F+	R14, R15, R14/15, R15/29 e probabilità occasionale di contatto con l'acqua
V	F+ E O	R14, R15, R14/15, R15/29 e probabilità permanente di contatto con acqua Materiale organico polverulento in sospensione con l'aria

Il secondo di questi fattori è quello relativo alla classe della quantità relativa (Tabella 2). Per definire le classi di quantità, riferite ad un periodo temporale adeguato (giornaliero, mensile, annuale, ecc), si considera la quantità consumata Q_i dell'agente chimico considerato e la si divide per la quantità dell'agente chimico più consumato Q_{max} , cioè Q_i/Q_{max} .

Tabella 2: Definizione delle classi di quantità utilizzata

CLASSE	Q_i/Q_{max}	Quantità utilizzata
I	< 1%	trascurabile
II	Tra 1% e 5%	basso
III	Tra 5% e 12%	medio
IV	Tra 12% e 33%	elevato
V	Tra 33% e 100%	molto elevato

In particolare, il metodo prevede **valori soglia** di quantità assoluta, al di sotto dei quali l'analisi non è più considerata necessaria, in funzione del grado di infiammabilità della sostanza stessa (Tabella 3):

Tabella 3: Definizione delle soglie di quantità in funzione della classe di infiammabilità

CLASSE DI INFIAMMABILITÀ	SOGLIA
V	10 g
IV	100 g
III	1 Kg
II	10 Kg
I	100 Kg

Possono esistere perplessità sul fatto di non considerare pericolose quantità inferiori a 10 gr. di una sostanza esplosiva. Allo stesso modo può essere curioso, ancorché ai fini della sola esclusione, mettere sullo stesso piano 10 gr. di un esplosivo e 10 gr. di etere etilico. Ed è quindi anche per questo che occorre ribadire che i metodi ad indici devono essere utilizzati comunque da persone competenti e che non devono mai essere applicati in modo automatico.

Il terzo fattore, riguarda la distribuzione in diversi livelli delle sorgenti d'innesco nell'area di interesse, è rappresentato nella Tabella 4.

Tabella 4: Definizione delle classi di innesco

CLASSE DI INNESCO	ESEMPIO	FREQUENZA DI PRESENZA
V	Fiamme libere, superfici calde delle attrezzature	Presenza permanente
IV	Fasi di riscaldamento delle attrezzature di pulizia, operazioni di termosaldatura	Presenza occasionale legata al procedimento
IV	Fumatori	Presenza occasionale non legata al procedimento
III	Lavorazioni con punti caldi Travaso/carico di materiale organico/infiammabile Posti di ricarica di accumulatori	Presenza per manutenzione Sorgente di elettricità statica Funzionamento occasionale
II	Incidente elettrico	Innesco dovuto a malfunzionamento, errore, usura
I	Fenomeno naturale	Sorgente accidentale esterna

Attraverso un'opportuna combinazione dei tre fattori si ottiene una caratterizzazione del rischio potenziale di incendio: rischio basso, moderato, importante e molto importante (ad esempio presenza di fiamme libere in luoghi di lavoro dove sono presenti prodotti altamente infiammabili).

VALUTAZIONE DEL RISCHIO BASSO PER LA SICUREZZA: CONTATTO ACCIDENTALE O INTOSSICAZIONE

Le frasi di rischio R sono un utile strumento per valutare la pericolosità intrinseca di un agente chimico pericoloso, secondo quanto previsto dalla Direttiva 67/548/CEE e successivi aggiornamenti; queste frasi sono assegnate alle sostanze e ai preparati pericolosi sulla base dei criteri generali per la classificazione delle sostanze e dei preparati pericolosi riportati nell'Allegato VIII al Decreto del Ministero della Salute 14 giugno 2002, N.197 così come recepiti dagli ultimi adeguamenti al progresso tecnico della Direttiva 67/458/CEE. Dove possibile, le frasi R vanno integrate con dati tossicologici o relativi alle proprietà fisico-chimiche se disponibili, ad esempio, nella scheda di sicurezza.

Le frasi di rischio R che descrivono alcuni effetti acuti locali dovuti ad agenti chimici pericolosi che possono comportare gravi danni ai lavoratori per contatto o per intossicazione sono riportate in Tabella 5.

Le frasi R di Tabella 5 sono state individuate sulla base dei criteri di classificazione riportati nell'Allegato VIII del D.M.14/06/2002, riferiti essenzialmente all'entità delle manifestazioni cliniche, effetti acuti dovuti ad un'unica esposizione e cioè:

- effetti per la tossicità acuta (effetti letali ed irreversibili dopo un'unica esposizione), criteri di cui ai punti da 3.2.1 a 3.2.3
- effetti corrosivi, criteri di cui ai punti 3.2.5 e 3.2.6
- effetti di sensibilizzazione, criteri di cui al punto 3.2.7
- altri effetti, criteri di cui al punto 3.2.8.

La definizione dei criteri di cui ai punti precedenti è riportata nell'ALLEGATO.

In considerazione del fatto che si sta valutando il rischio chimico per la sicurezza dei lavoratori, che coinvolge anche aspetti di tipo accidentale o incidentale, si è ritenuto opportuno inserire nell'elenco solo le frasi di rischio R39 (pericolo di effetti irreversibili molto gravi a seguito di unica esposizione) e non le frasi R68 (possibilità di effetti irreversibili a seguito di una singola esposizione per sostanze classificate nocive) e R48 (pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata). Si è deciso di non inserire nella Tabella 5 le frasi di rischio R28 (molto tossico per ingestione) e R39/38 R 39/26/28 (molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per ingestione) considerando che se un agente chimico esplica la sua pericolosità esclusivamente per ingestione si ritiene che negli ambienti di lavoro il rischio legato a questa via di assorbimento possa essere eliminato alla radice, adottando corrette misure igieniche e comportamentali.

Tabella 5: Estratto dall'ALLEGATO III D.M. 28 febbraio 2006 –
Natura dei rischi specifici attribuiti alle sostanze e preparati pericolosi
Frase R e combinazioni di frasi R

R26	Molto tossico per inalazione
R27	Molto tossico a contatto con la pelle
R29	A contatto con l'acqua libera gas tossici
R31	A contatto con acidi libera gas tossico
R32	A contatto con acidi libera gas molto tossico
R34	Provoca ustioni
R35	Provoca gravi ustioni
R41	Rischio di gravi lesioni oculari
R42	Può provocare sensibilizzazione per inalazione
R42/43	Può provocare sensibilizzazione per inalazione e per contatto con la pelle
R39/26	Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione
R39/27	Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle
R39/26/27	Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e a contatto con la pelle
R39/26/28	Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione ed ingestione
R39/27/28	Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle e per ingestione
R39/26/27/28	Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione

Mediante l'assegnazione di un valore alla frase di rischio R singola o combinata attribuito alla proprietà più pericolosa e di conseguenza alla classificazione più pericolosa è possibile avere a disposizione un indice numerico (score) di pericolo per ogni agente chimico pericoloso impiegato.

Le frasi R sono utilizzate come criterio di pericolosità in molti sistemi di valutazione del rischio basati su modelli e algoritmi tra i quali MoVaRisCh, modello matematico proposto dalle Regioni Emilia Romagna, Toscana e Lombardia per la valutazione degli agenti chimici pericolosi per la salute [4], RISKOFDERM, progetto di ricerca europeo per lo sviluppo di uno strumento per la valutazione del rischio chimico da contatto (sia per effetti acuti locali che danneggiano la cute sia per effetti sistemici dovuti all'assorbimento tramite la cute) [5, 6, 7], HPR (Hierarchisation des Risques Potentiels) metodo di valutazione del rischio chimico semplificato predisposto da Vincent ed altri per l'INRS e utilizzabile per la salute, per il rischio da esplosione/incendio e per l'impatto ambientale [8, 9].

Nella Tabella 6 si mettono a confronto i punteggi e le classi di pericolo definite dai modelli precedenti per le frasi di rischio riportate in Tabella 5; le linee in grassetto

suddividono le frasi R in 3 gruppi in base ai rischi intrinseci degli agenti chimici: molto tossici, causanti gravi danni alla pelle e occhi, produttori gas tossici o molto tossici per reazione.

Tabella 6: Confronto tra modelli

FRASI R	MoVaRisCh	RISKOFDERM	ESR -INRS
R 26, R27, R 26/27, R 26/28, R 27/28	da 7.0 a 9.25	Very high	Classe 5
R26/27/28	9.50	Very high	Classe 5
R 39/26/27 R 39/27/28 R 39/26/28 R 39/26, R39/27	da 7.25 a 9.50	Very high	Classe 5
R 39/26/27/28	9.75	Very high	Classe 5
R 34	4.85	High	Classe 3
R 35	5.85	Very high	Classe 4
R 41	3.40	High	Classe 4
R 29, R31	3.00	-	Classe 4
R 32	3.50	-	Classe 5

La corrispondenza tra i modelli nella indicizzazione delle frasi R è abbastanza buono anche se con alcune differenze. Il modello INRS ha categorizzato le frasi R in 5 classi in cui il pericolo è crescente da 1 a 5 e ha definito le classi di pericolo separatamente per la salute, l'incendio/esplosione e l'ambiente (da qui nasce la doppia valutazione per i sensibilizzanti); RISKOFDERM non considera le frasi R29, R31, R32 in quanto finalizzato a valutare il rischio chimico da contatto cutaneo; MoVaRisCh assegna uno score differente per ciascuna frase R o combinazione di frasi e non a gruppi di frasi R simili come fanno gli altri due metodi oltre a non prendere in considerazione il rischio per la sicurezza.

Le frasi R peraltro possono essere utilizzate quando le sostanze e i preparati sono classificati pericolosi o quando contengono almeno una sostanza classificata pericolosa. In assenza di classificazione ufficiale, poiché coloro che immettono sul mercato sostanze non classificate, da sole o contenute in preparati, possono procedere a classificazioni provvisorie differenti, è necessario utilizzare la classificazione provvisoria adottata da fabbricanti, importatori o distributori di prodotti chimici che prevede lo score più alto.

Un problema nell'utilizzo delle frasi R, che qui non viene affrontato per brevità, è costituito dalla diluizione; le frasi R assegnate alle sostanze e preparati puri o concentrati possono non essere più valide per le sostanze diluite e la classificazione

ed etichettatura delle soluzioni deve in ogni caso rispondere alla direttiva 1999/45/CE del 31 maggio 1999, recepita in Italia con decreto legislativo 14 marzo 2003, n.65 (D.Lgs.65/03) relativo alla classificazione, imballaggio ed etichettatura dei preparati pericolosi.

Analogamente non si prendono in esame le sostanze e i preparati non classificati come pericolosi, ma che nel processo di lavorazione si trasformano o si decompongono emettendo tipicamente degli agenti chimici pericolosi, a causa dell'impossibilità di prevedere con certezza quali agenti chimici pericolosi si sviluppino durante il processo.

Per la valutazione del rischio chimico per la sicurezza non basta la definizione dei punteggi o delle classi di pericolo ricavati dall'esame delle frasi di rischio R.

Il rischio risulta infatti essere una funzione più o meno complessa della probabilità (p) di accadimento di uno scenario incidentale e della magnitudo delle conseguenze (M) che tale evento può provocare:

$$R = f(p, M)$$

Nel caso di una valutazione del rischio derivante dall'esposizione ad agenti chimici pericolosi per la salute, tale funzione si esprime come il prodotto del pericolo P per l'esposizione E (Hazard x Exposure) [5]:

$$R = P \times E$$

Se si sta analizzando il rischio chimico per la sicurezza da contatto accidentale o intossicazione, l'esposizione è rappresentata dalla possibilità che i lavoratori vengano investiti o colpiti accidentalmente da sostanze o preparati pericolosi o si trovino in situazioni in cui la concentrazione dell'agente chimico rappresenti immediatamente un pericolo, qualunque siano le cause che l'hanno prodotta.

La magnitudo delle conseguenze dell'evento incidentale può essere messa in relazione alle frasi di rischio R e alle quantità di agente chimico utilizzate (come la direttiva europea 98/24/CE già indicava).

Dall'esame della Tabella 6 appare chiaro che a quasi tutte le frasi R relative ai rischi per la sicurezza sono attribuite classi di pericolo elevate. Questo significa che nelle usuali condizioni di lavoro molto difficilmente il rischio chimico per la sicurezza associato ad un agente chimico pericoloso potrà essere ad un livello di rischio "accettabile" o BASSO, anche se fosse bassa la probabilità di accadimento dell'evento incidentale (o dell'esposizione accidentale).

Ciò potrebbe portare alla conclusione che il solo utilizzo in un ciclo produttivo di sostanze e preparati pericolosi ai quali sono associate le frasi di rischio di Tabella 6, indipendentemente dalla frequenza e dalla modalità d'uso, implica per i lavoratori un rischio chimico per la sicurezza da contatto accidentale o da intossicazione superiore alla soglia del BASSO.

Si consideri infatti un lavoratore che deve manipolare, anche saltuariamente, un acido forte concentrato classificato Corrosivo con la frase di rischio R35: ciò significa che tale acido “distrugge l'intero spessore del tessuto cutaneo dopo un'esposizione di non oltre **3 minuti** o ... questo risultato può essere previsto” [10] e che quindi la magnitudo degli effetti sulla persona è sicuramente grave o irreversibile; il livello di rischio per la sicurezza $[R=f(p,M)]$ associato a tale sostanza non può mai essere BASSO, perché la magnitudo degli effetti sulla persona anche in caso di un unico contatto accidentale è elevata.

Una conferma in tal senso viene anche utilizzando MoVaRisCh, sebbene tale modello sia stato pensato per la valutazione del rischio da agenti chimici pericolosi per la salute; l'intensità di esposizione E, che moltiplicata per l'indice di pericolo P da la stima del rischio chimico R, è funzione di cinque variabili tra le quali la quantità di agente chimico pericoloso utilizzato o presente in ambiente di lavoro.

Nel modello per quantità in uso si intende la quantità dell'agente chimico o del preparato effettivamente presente e destinato, con qualunque modalità, all'uso nell'ambiente di lavoro su base giornaliera. Vengono identificate realmente 6 classi come di seguito distinte [7]:

< 0,1 Kg
0,1 – 1 Kg
1 – 10 Kg
10 – 100 Kg
> 100 Kg

Se si applica il modello MoVaRisCh all'esempio riportato precedentemente, è cioè l'utilizzo di un acido forte con frase di rischio R35, già in corrispondenza della classe di quantità inferiore (< 0,1 Kg), anche considerando adottate tutte le misure di prevenzione e protezione, il rischio non può essere definito sicuramente “moderato” o basso ma ci si trova in una zona di incertezza in cui bisogna riesaminare la situazione.

Nella Tabella 7 possiamo trovare l'esemplificazione del calcolo del rischio cumulativo R_{cum} , secondo il modello MoVaRisCh, per le frasi di rischio R relative alla “sicurezza chimica”. Nel calcolo di R è stata utilizzata la classe di quantità più bassa < 0.1 Kg.

Il modello MoVaRisCh individua come soglia per definire il rischio sicuramente moderato $R = 15$ mentre per valori di R compresi tra 15 e 21 è necessario, prima della classificazione in **rischio moderato**, rivedere con scrupolo l'assegnazione dei vari punteggi e rivedere le misure di prevenzione e protezione adottate.

Tabella 7: Calcolo del Rischio cumulativo a parità di condizioni

Frasi di Rischio	R_{cum} (MoVaRisCh)	Frasi di Rischio	R_{cum} (MoVaRisCh)
R26	26,9	R39/26/27/28	30,8
R26/27	30	R34	15,3
R26/27/28	30,5	R35	18,5
R26/28	27,7	R41	10,8
R27	22,1	R29	4,2
R27/28	22,9	R31	4,2
R39/26	21,2	R32	4,9
R39/27	22,9		

Dall'esame della Tabella 7 si può osservare che tranne nel caso di R41, R29, R31 e R32, il rischio è sicuramente superiore al moderato; per R34 e R35 ci si trova nella zona di incertezza solo perché la quantità di agente chimico pericoloso considerata è molto bassa (< 100 gr). La stessa considerazione può essere estesa anche ad R 41.

L'indicazione che si può ricavare dalle considerazioni sopra esposte è che nelle quantità abitualmente presenti nei luoghi di lavoro o utilizzate nei cicli produttivi e se la modalità d'uso non implica un sistema chiuso o ad esso paragonabile, in cui non possono aversi, in una qualsiasi sezione del processo produttivo, rilasci di agente chimico pericoloso nell'ambiente), il rischio chimico per la sicurezza, da contatto accidentale o da intossicazione, non può essere classificato come BASSO indipendentemente dalle quantità e modalità d'uso.

Si ritorna dunque al concetto che era alla base della direttiva 98/24/CE che legava la valutazione del rischio chimico al tipo di agente chimico pericoloso ed alla quantità evidenziando però che relativamente agli effetti acuti ci si sgancia anche dalla dipendenza dalle quantità in uso.

In presenza di agenti chimici pericolosi che per reazione con acqua o acidi sviluppano gas tossici o molto tossici, il modello MoVaRisCh risulta insufficiente a valutarne il rischio, proprio perché pensato per i rischi per la salute e non per la sicurezza dei lavoratori.

Nell'Allegato I al D.M. 28 febbraio 2006 [11], 5 sostanze pericolose sono classificate con la frase di rischio R29, 9 sostanze con la frase di rischio R32 e 21 sostanze sono classificate con la frase di rischio R31.

Per valutare la pericolosità degli agenti chimici associati alle frasi di rischio R29, R31 e R 32 potrebbero essere utilizzati come "indicatori di pericolo" gli IDLH dei gas che si formano per reazione con acqua o acidi.

Gli IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health) sono stati sviluppati a metà anni '70 dal NIOSH come criteri per selezionare DPI respiratori da utilizzare nelle

condizioni di emergenza [12]; si possono definire come la soglia di concentrazione in aria di una determinata sostanza al di sopra della quale si manifestano effetti letali o danni gravi per la salute per inalazioni superiori a 30 minuti. Sostanzialmente, è la massima concentrazione in aria di una sostanza in presenza della quale un lavoratore può fuggire senza effetti irreversibili sulla salute in caso di cattivo funzionamento dei DPI di emergenza. I valori IDLH potrebbero essere impiegati come criteri di pericolosità per valutare anche quelle sostanze o preparati classificati molto tossici per via inalatoria (frase di rischio R26).

Nella Tabella 8 si riportano alcune sostanze classificate con i relativi valori di IDLH e Valori Limite di esposizione. Il rischio aumenta con il diminuire del valore di IDLH.

Tabella 8: Frasi di rischio, IDLH e Valore Limite di esposizione per alcuni agenti chimici

AGENTE CHIMICO	FRASI R	GAS TOSSICO	IDLH	LV
Sali dell'acido cianidrico Cianuro di cadmio Cianuro di calcio	R32	HCN	50 ppm	4.7 ppm STEL
Fluoruro di sodio Difosfuro di trizinco	R32	HF	30 ppm	0.5 ppm TWA 1.6 ppm STEL
Sodio idrosolfito	R31	H ₂ S	100 ppm	1 ppm TWA 5 ppm STEL
Ipoclorito di sodio	R31	Cl ₂	10 ppm	0.5 ppm TWA 1 ppm STEL
Monocloruro di zolfo	R29	H ₂ S, HCl	5 ppm	1 ppm STEL
Arsina	R26	-	3 ppm	0.005 ppm
Fosgene	R26	HCl	2 ppm	0.1 ppm TWA
2,4 toluendiisocianato	R26	-	2.5 ppm	0.001 ppm TWA 0.003 ppm STEL
Diclorvos	R26	-	11 ppm	0.11 ppm REL

Oltre all'IDLH, il NIOSH propone e utilizza per la popolazione in generale un altro parametro, il Level of Concern (LOC), Livello di guardia: è la concentrazione in aria di una sostanza pericolosa alla quale un generico individuo disponga di un tempo massimo di 30 minuti, senza che si producano effetti gravi e irreversibili per la salute o il decesso.

I valori di LOC sono collegati agli IDLH dalla formula [13]:

$$\text{LOC} = 1/10 \text{ IDLH}$$

Anche questo può essere utilizzato come criterio quando dobbiamo valutare il rischio da sostanze tossiche o molto tossiche.

VALUTAZIONE DEL RISCHIO BASSO PER LA SICUREZZA: REATTIVITA' CHIMICA

Il rischio chimico per la sicurezza a causa della reattività chimica è certamente, tra i tre argomenti presentati, quello per il quale la trattazione, ai fini dell'individuazione della soglia del rischio basso per la sicurezza, risulta sicuramente più complessa.

Non ci sono infatti praticamente specifiche frasi R, se non per la reattività con il solvente più comune che è l'acqua.

Questo soprattutto perché è intrinsecamente non facile prevedere il corso che può assumere una determinata miscelazione di agenti chimici diversi tra di loro, soprattutto se il contatto tra le sostanze non è intenzionale (i recenti fatti di cronaca ne sono certamente una dimostrazione).

Ma affrontiamo separatamente i due casi a partire da quello delle miscele non intenzionali.

Per poter affrontare efficacemente il problema occorre non solo avere una precisa competenza chimica, ma occorre anche aver acquisito una specifica conoscenza circa le sostanze chimiche altamente reattive e la relativa compatibilità.

Si tratta in particolare di molecole con specifici raggruppamenti pericolosi (acetilenici, gli azo ed i diazocomposti, i nitroso ed i nitrocomposti, gli epossidi, i perossidi, i perclorati, ecc...), di sostanze perossidabili, di composti endotermici, piroforici, ecc... [14].

A tal fine assume un ruolo essenziale la scheda dei dati di sicurezza, particolarmente alla voce n.10 e il nuovo contesto in cui essa deve essere formulata, nell'ambito di applicazione del Regolamento Europeo "REACH". Infatti, con l'avvento di questa normativa viene ad assumere un ruolo di grande rilevanza anche l'utilizzo che si fa di una determinata sostanza; attraverso il conseguente e prevedibile scenario di esposizione sarà quindi più facile identificare quelle situazioni di incompatibilità che oggi possono non emergere.

Esistono tuttavia numerosi e utilissimi riferimenti per chi deve effettuare le valutazioni del rischio, sia nella letteratura [15] che nei manuali specializzati [16].

Se si escludono le realtà lavorative nell'ambito del cosiddetto "alto rischio", ai fini operativi, la gestione può essere paradossalmente abbastanza semplice: si tratta di applicare le prime metodologie tecniche di analisi riportate nella Tabella 9.

Tabella 9: Tecniche di analisi disponibili e tempi indicativamente necessari per l'analisi di una Azienda medio-piccola [3]

Tecnica di analisi	Preparazione	Valutazione	Documentazione
Checklist Analysis	2-4 h	6-12 h	4-8 h
What-If Analysis	4-8 h	4-8 h	1-2 giorni
What-If Analysis/ Checklist Analysis	6-12 h	6-12 h	1-2 giorni
Hazard and Operability Analysis	8-12 h	1-3 giorni	2-6 giorni
Failure Mode and Effects Analysis	2-6 h	1-3 giorni	1-3 giorni
Fault tree Analysis	1-3 giorni	5-10 giorni	3-5 giorni
Event tree Analysis	1-2 giorni	2-5 giorni	3-5 giorni

Vediamo di verificare la possibilità di accadimento ponendo la semplice domanda “cosa succede se?”, nel caso della fornitura di due sostanze altamente incompatibili tra di loro: l'acqua ossigenata e un acido organico.

Ad esempio, cosa succede se al momento della consegna dell'acqua ossigenata concentrata il camionista della cisterna la collega al serbatoio dell'acido formico?

La risposta è certamente legata ad una analisi della magnitudo delle conseguenze, direttamente connessa alle concentrazioni ed ai volumi delle sostanze chimiche; sappiamo già, comunque, che si tratta di una reazione fortemente esotermica, con aumento della pressione all'interno del serbatoio per formazione di CO₂ gassosa, a cui possibilmente si associa la decomposizione dell'acqua ossigenata, e conseguente fuoriuscita del prodotto chimico pericoloso.

Si devono quindi già in fase di insediamento adottare idonee barriere di riduzione del pericolo che nel caso in esame possono essere di tipo fisico (innesti di tipo diverso per il carico dei serbatoi delle sostanze incompatibili), di tipo organizzativo (segnaletica di sicurezza, formazione) o comportamentale (procedure di sicurezza).

In questo caso il livello di rischio, da valutarsi sempre e comunque a posteriori rispetto misure generali di tutela e all'adozione delle buone pratiche, dipenderà dal giudizio sul grado della/e barriera/e applicata/e.

Il caso delle miscele intenzionali può essere più semplice anche se gli effetti, in particolare su scala industriale, possono essere devastanti. Il tema è soprattutto quello delle reazioni di tipo “fuggitivo” tipico dell'industria chimica: si tratta nella maggior parte dei casi della perdita di controllo della temperatura con conseguente

aumento della velocità della reazione, innesco di reazioni secondarie di decomposizione e aumento della pressione (esplosione termica).

Sono situazioni che non sono rare nel comparto chimico e che le organizzazioni che si occupano di sicurezza analizzano e pubblicizzano con ampio dettaglio (ad es., la U.S. Chemical Safety and Hazard Identification Board - CSB).

Un esempio recente è quello avvenuto alla Syntron americana dove si producono polimeri acrilici e dove, nel 2006, è avvenuta un'esplosione termica che ha comportato un decesso, 14 infortuni, di cui due gravi, e la distruzione dello stabilimento. L'analisi della CSB [17], che descrive dettagliatamente il caso, ha evidenziato che la Syntron non aveva identificato i pericoli associati alle reazioni (in particolare non disponeva della caratterizzazione termodinamica della reazione chimica), non aveva valutato i rischi del processo ed in particolare non si era posta il problema di "cosa può andare storto durante il processo?", in particolare durante il cambio della "ricetta" (incremento delle quantità di reagenti aggiunti al reattore).

BIBLIOGRAFIA

- [1] DG V CEE III° Sezione. "Orientamenti CEE riguardo alla valutazione dei rischi sul lavoro", Linee Guida CEE per effettuare la valutazione di rischi, in Fogli di informazione ISPESL, Monografico 95 Anno VIII, 1995.
- [2] DIRETTIVA 67/548/CEE del Consiglio del 27 giugno 1967, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio ed all'etichettatura delle sostanze pericolose, pubbl. su G.U. delle Comunità Europee n.L 196 del 16/8/1967.
- [3] ROTA R., NANO G., La valutazione dei rischi per la sicurezza da agenti chimici, in Giornale degli Igienisti Industriali, 32 (4), 258-67, 2007.
- [4] ALBONETTI A., ARCARI C., ARIANO E., BOSI A., CANTONI S., CARNEVALE F., CASSINELLI C., DI STEFANO S., FERDENZI P., FERRARI M., GANZI A., GOVONI C., MARCHESINI B., MIGLIORINI M., MILIGI L., PASSERA G., VENERI L., "Modello di valutazione del rischio da agenti chimici pericolosi per la salute ad uso delle piccole e medie imprese in applicazione al Titolo VII-bis D.Lgs.626/94, Gruppi Tecnici delle Regioni Lombardia, Emilia Romagna e Toscana in GOVONI C., MONTERASTELLI G., SPAGNOLI G., VERDEL U., La valutazione del rischio e dell'esposizione ad agenti chimici pericolosi, Atti del Convegno Nazionale RisCh'2003, Modena, 17 ottobre 2003, 59-92, 2003.
- [5] SCHUHMACHER-WOLZ U., KALBERLAH F., OPPL R. and VAN HEMMEN J. J., A Toolkit for Dermal Risk Assessment: Toxicological Approach for Hazard Characterization, Ann. Occup. Hyg., Vol. 47, No. 8,

641–652, 2003.

- [6] JONES R. M., NICAS M., Margins of Safety Provided by COSHH Essentials and the ILO Chemical Control Toolkit, *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 50, No. 2, 149–156, 2006.
- [7] TICKNER J., FRIAR J., CREELY K. S., CHERRIE J. W., ERIC PRYDE D. and KINGSTON J., The Development of the EASE Model, *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 49, No. 2, 103–110, 2005.
- [8] VINCENT R., BONTHOUX F., Evaluation du risque chimique – Hiérarchisation des « risques potentiels », Centre de recherche de l'INRS-Lorraine, Nancy, et C. Lamoise, Université Henri-Poincaré, Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - N° 178, 1er trimestre 2000.
- [9] VINCENT R., BONTHOUX F., MALLET J., IPARRAGUIRE J-F., RIO S., Methodologie d'évaluation simplifiée du risque chimique, Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail – ND 2233 – 200 - 05 3er trimestre 2005.
- [10] DECRETO DEL MINISTRO DELLA SALUTE del 14/6/2002, Recepimento della Direttiva 2001/59/CE recante XXVIII° adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose, pubbl. su S.O. N. 244 alla G.U. n. 197 del 17/10/2002.
- [11] DECRETO DEL MINISTRO DELLA SALUTE del 28/02/2006, Recepimento della Direttiva 2004/74/CE recante XXIX° adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose, pubbl. su S.O. N.100 alla G.U. n. 92 del 20/04/2006.
- [12] NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). Documentation for Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH): NIOSH Chemical Listing and Documentation of Revised IDLH Values, 1994.
- [13] MAGGI A., Studio sulla tossicità degli agenti chimici, ISA, Quaderni di scienza e tecnica, Anno I, Aprile 2005.
- [14] CARDILLO P., La valutazione dei rischi per la sicurezza chimica negli ambienti di lavoro: caratterizzazione delle proprietà fisico-chimiche e delle miscele esplosive di gas, vapori e polveri, in GOVONI C., SPAGNOLI G., Atti del Convegno Nazionale RisCh'2004, "Agenti Cancerogeni, Mutageni e Chimici Pericolosi", Modena, 15 ottobre 2004, 97-116, 2004.
- [15] LIU Y-S., ROGERS W.J., MANNAN M.S., Screening reactive chemical

hazards: Chemical Engineering Progress, 41-47, May 2006.

- [16] BRETHERICK L., Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards, P.G. Urben Editor, Published by Elsevier Science Ltd., 2007.
- [17] U.S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD, CSB Case Study (report 2006-04-I-NC). Runaway chemical reaction and cloud explosion. July 31, 2007.