

## **ELEMENTI DI VALUTAZIONE E PREVENZIONE NELLE OPERAZIONI IN STIVA CHE ABBIANO AD OGGETTO CARICHI SOLIDI ALLA RINFUSA SUSCETTIBILI DI EMETTERE ARSINA, CON PARTICOLARE RIFERIMENTO ALLA SCELTA E ALL'USO DEI DPI**

### **PREMESSA**

Il presente documento contiene indicazioni utili per la valutazione e la prevenzione relative alle operazioni in stiva che abbiano ad oggetto carichi solidi alla rinfusa suscettibili di emettere arsina (in attuazione dell'art. 25 D.Lgs. 272/99).

Il datore di lavoro, sulla base delle proprie conoscenze e della valutazione del rischio, valuta le indicazioni contenute nel presente documento ai fini dell'adozione delle necessarie misure di sicurezza.

### **Merci suscettibili di emettere arsina:**

- ferroleghes (ferro silicio; silicomanganese con contenuto di Si  $\geq 25\%$ )
- pani di zinco <sup>[1]</sup>

### **Caratteristiche generali dell'arsina**

Aspetto: gas incolore

Formula Molecolare:  $\text{AsH}_3$

Massa molecolare: 77.95 g/mol

Odore: caratteristico di aglio

**Soglia olfattiva** (EPA Guidelines): 0.5 - 1 ppm

**LEL:** 5.1% (10% LEL, 5,100 ppm)

**Valori di riferimento:**

<b>Ente</b>	<b>TLV-TWA (8 ore)</b>	<b>Ceiling (15 min)</b>
ACGIH (2012)	0.005 ppm 0.02 mg/m <sup>3</sup>	
NIOSH REL (2009)		0.0006 ppm 0.002 mg/m <sup>3</sup>
OSHA PEL	0.05 ppm 0.2 mg/m <sup>3</sup>	

**TOSSICITA'**

“L’arsina è un agente estremamente tossico e un potente emolitico che porta sostanzialmente a morte causata da insufficienza renale. Numerosi case report sono disponibili ma questi mancano di dati di esposizione quantitativi certi. I report, tuttavia, confermano l’estrema tossicità dell’arsina e il periodo di latenza degli effetti tossici nell’uomo. I dati relativi a esposizione-risposta derivanti dagli studi sugli animali sono stati usati per ricavare i valori di AEGL (Acute Exposure Guideline Levels)<sup>a</sup> per l’arsina. Gli AEGLs ottenuti con dati sugli animali che hanno dati di esposizione completi sono scientificamente più affidabili rispetto agli AEGLs stimati da dati sull’uomo limitati e aneddotici. La maggior cautela offerta dai dati sugli animali è giustificata da incompleti e spesso equivoci dati di esposizione sull’uomo, dalla documentata estrema tossicità dell’arsina e dalla nota latenza che coinvolge la mortalità indotta dall’arsina (..)”.

“I dati disponibili sull’uomo e sugli animali affermano che esiste un margine molto ridotto tra i valori di esposizione che non producono segni o sintomi di tossicità e quelli che risultano letali (..). Il meccanismo di tossicità dell’arsina (emolisi che porta a insufficienza renale e morte) e il fatto che la tossicità nell’uomo e negli animali è stata osservata a concentrazioni pari o inferiori alla soglia olfattiva (0,5 ppm) supportano altresì questa conclusione (..)” [Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals – EPA, 2000].

**Dati di tossicità:**

- IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health): 3 ppm (NIOSH)
- Comparsa di sintomi in poche ore per esposizioni a 3 – 10 ppm (US EPA, 1982)
- Esposizione a 250 ppm è letale istantaneamente (NIOSH, 1989)
- 30 min di esposizione a 25 – 50 ppm è considerata letale (Blackwell & Robbins, 1979)

- Il National Research Council [NRC 1984] propone valori di esposizione a breve termine (Emergency Exposure Guidance Levels (EEGLs)):
  - 1 ora EEGL: 1.0 ppm
  - 24 ore EEGL: 0.1 ppm
- Valori AEGL proposti dall'EPA:

<b>Arsina (ppm)</b>					
	10 min	30 min	60 min	4 hr	8 hr
<b>AEGL 1</b>	NR	NR	NR	NR	NR
<b>AEGL 2</b>	0.30	0.21	0.17	0.040	0.020
<b>AEGL 3</b>	0.91	0.63	0.50	0.13	0.060

#### **Dati di Cancerogenicità:**

- nel 2004 la IARC ha classificato l'arsenico e i composti inorganici dell'arsenico in Gruppo 1 (cancerogeno certo per l'uomo)
- NIOSH: Potenziale cancerogeno; inoltre classifica i composti inorganici dell'arsenico come cancerogeni
- EPA and NTP non classificano l'arsina come cancerogeno
- IPCS, 2001°: "Non sono riportate evidenze di effetto cancerogeno nell'uomo per la sola arsina. L'esposizione a composti volatili dell'arsenico induce cancro ai polmoni di tipo dose-dipendente. Un aumento significativo del rischio di cancro ai polmoni è stato osservato a seguito di una esposizione cumulativa di 75 mg/m<sup>3</sup> per anno, corrispondente, per esempio, ad una esposizione per 15 anni a una concentrazione media ambientale di arsenico pari a 50 µg/m<sup>3</sup>."

#### **RILIEVI AMBIENTALI E DISPOSITIVI DI PROTEZIONE**

Come previsto dall'art. 28 del D.Lgs. 272/99, il Datore di Lavoro qualora il carico sia suscettibile di emettere gas tossici o infiammabili o di causare impoverimento del contenuto di ossigeno nell'ambiente deve provvedere, tramite un consulente chimico di porto, alla misurazione della concentrazione di gas e di ossigeno nell'aria e all'adozione, sulla base dei risultati delle analisi, delle opportune misure di sicurezza, comunicandole all'Autorità che può disporre controlli.

## **Monitoraggio ambientale**

La determinazione ambientale della concentrazione di gas tossici può essere effettuato con sistemi di rilevazione a lettura diretta istantanea o in continuo.

I sistemi a lettura diretta permettono misurazioni istantanee con un limite di rivelazione circa 10 volte superiore rispetto ai valori limite proposti. (range di lettura circa 0.05 - 3 ppm) e non sono utilizzabili per il monitoraggio in continuo in stiva durante lo svolgimento delle attività da parte dei lavoratori.

Anche i dispositivi per la lettura diretta in continuo hanno generalmente poca sensibilità (limiti di rivelazione al di sopra dei TLV) e non riescono quindi ad essere tarati con soglie di allarme di sicurezza.

La discesa in stiva è possibile quindi solo indossando adeguati dispositivi di protezione personale o collettiva.

Allo stato attuale non sono presenti in commercio filtri specifici validati per l'arsina e per i quali i costruttori possano indicare un limite massimo di utilizzo, sia per quanto riguarda la durata che la concentrazione.

Inoltre, secondo la Norma UNI EN 529:2006, qualora la valutazione del rischio indichi la possibilità o la probabilità di insufficienza di ossigeno nell'ambiente di lavoro, si dovrebbe presumere che i dispositivi filtranti non siano idonei per proteggere dalla presenza di eventuali gas tossici. Anche il NIOSH, nella Pocket Guide to Chemical Hazard (2006), indica come protezione delle vie respiratorie per l'arsina il respiratore autonomo a circuito chiuso (SCBA), escludendo l'uso di dispositivi filtranti.

Per questi motivi, nel caso in cui non si abbia a disposizione un sistema di rilevamento in continuo in stiva specifico e sensibile per monitorare un eventuale superamento del TLV, quando sono presenti carichi suscettibili di emettere arsina la scelta dei DPI dovrebbe ricadere su sistemi di respirazione assistita, salvo adozione di diverse misure di protezione collettiva.

## Note

[1] vedi CIRCOLARE 15 Ottobre 2001 del Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Titolo: "Sicurezza della Navigazione", Serie: "Merci Pericolose n. 09", Oggetto: "Trasporto marittimo di zinco in pani, in stive")

[2] Il concetto di "Acute Exposure Guideline Level" è stato sviluppato a partire dagli anni '80 in seguito al grave incidente di Bhopal (India, 1984) su iniziativa della US EPA, sulla base di una approfondita revisione di dati di tossicità umana ed animale (<http://www.epa.gov/oppt/aegl/>).

L' AEGL è progettato per garantire la protezione del più ampio gruppo di persone, compresi gli individui più sensibili (ovvero bambini, anziani, soggetti affetti da patologie croniche), da un'esposizione singola e di breve durata. Sono definiti tre livelli di concentrazione per cinque periodi di esposizione (10 minuti, 30 minuti, 1 ora, 4 ore, 8 ore), di seguito definiti.

AEGL- 1: è la concentrazione aerea, espressa in parti per milione, o milligrammi per metro cubo di una sostanza, al di sopra della quale si prevede che la popolazione generale, inclusi gli individui sensibili, possa provare un notevole malessere, irritazione o alcuni inspiegabili effetti asintomatici. Gli effetti sono comunque non disabilitanti e sono transitori e reversibili dopo la cessazione dell'esposizione.

AEGL- 2: : è la concentrazione aerea (espressa in ppm o mg/m<sup>3</sup>) di una sostanza al di sopra della quale si prevede che la popolazione generale, inclusi gli individui più sensibili, possa subire effetti irreversibili o dannosi nel lungo periodo per la propria salute, o che incontri ridotte capacità di fuga.

AEGL- 3: è la concentrazione aerea (espressa in ppm o mg/m<sup>3</sup>) di una sostanza al di sopra della quale si prevede che la popolazione generale, inclusi gli individui più sensibili, possa subire effetti letali o essere in pericolo di vita.