

# Particelle submicrometriche in fumi derivanti da operazioni di saldatura e di fusione di leghe metalliche

P. AVINO, M. MANIGRASSO, CARLA FANIZZA, P. CARRAI\*, LINDA SOLFANELLI\*

DIPIA, INAIL Settore Ricerca, Certificazione e Verifica, Roma

\* Dipartimento di Chimica, Master di Igiene Industriale, Università di Pisa, Pisa

## KEY WORDS

Welding; melting; ultrafine particles

## PAROLE CHIAVE

Saldatura; fusione; particelle ultrafini

## SUMMARY

«*Submicron particles in smoke resulting from welding alloys and cast alloy in metalworking industry*». **Background:** *The toxicity of welding fumes depends on both chemical composition and ability to penetrate and deposit deeply in the lungs. Their penetration and deposition in the regions of the respiratory system is mainly determined by their size. Objectives:* *The knowledge of the size distribution of welding fumes is a crucial information towards the estimate of the doses of toxic compounds delivered into the respiratory tract. Methods:* *Particle number size distribution was continuously measured during different welding operations by means of a Fast Mobility Particle Sizer, which counts and classifies particles, according to their electrical mobility, in 32 size-channels, in the range from 5.6 to 523 nm, with 1s time resolution. Results:* *The temporal evolution of submicrometric particles (6-523 nm), nucleation mode particles (6-16 nm) and the fraction 19-523 nm before, during and after the welding operations performed with/without local exhaust ventilation are reported and extensively discussed. Before welding, nucleation mode particles represent about 7% of submicrometric particles; after about 40 s from the welding start, the percent contribution of nucleation mode particles increases to 60%. Total and nucleation mode particle concentrations increase from  $2.1 \times 10^4$  to  $2.0 \times 10^6$  and from  $1.6 \times 10^3$  to  $1.0 \times 10^6$ , respectively. Conclusions:* *The temporal variation of the particle number size distribution across the peaks, evidences the strong and fast-evolving contribution of nucleation mode particles: peak values are maintained for less than 10 s. The implication of such contribution on human health is linked to high deposition efficiency of the submicrometric particles in the alveolar interstitial region of the human respiratory system, where gas exchange occurs.*

## RIASSUNTO

**Introduzione:** *La tossicità dei fumi di saldatura dipende sia dalla composizione chimica sia dalla capacità di penetrare e depositarsi nei polmoni. La loro penetrazione e deposito nelle regioni del sistema respiratorio è determinata principalmente dalla loro dimensione granulometrica. Obiettivi:* *La conoscenza della distribuzione dimensionale dei fumi di saldatura è una informazione cruciale per la stima delle dosi di composti tossici veicolati nel tratto respi-*

---

Pervenuto il 24.2.2013 - Revisione pervenuta il 30.4.2013 - Accettato il 17.6.2013

Corrispondenza: Corresponding author: DIPIA, INAIL Settore Ricerca, Certificazione e Verifica, via Alessandria 220, 00198 Roma. Tel.: +39 06 97892611; Fax: +39 06 97893304; E-mail: p.avino@inail.it

Parte del presente lavoro è stata presentata alla "European Aerosol Conference 2012" che si è tenuta a Granada (Spagna) dal 2 al 7 settembre 2012.

ratorio. **Metodi:** La distribuzione granulometrica delle particelle è stata misurata in continuo durante differenti operazioni di saldatura mediante il Fast Mobility Particle Sizer, strumento che permette di contare e classificare le particelle, secondo la loro mobilità elettrica, in 32 canali, nell'intervallo granulometrico 5,6–523 nm, con un tempo di risoluzione di 1 s. **Risultati:** Viene riportata ed ampiamente discussa l'evoluzione temporale delle particelle sub-micrometriche totali (6–523 nm), delle particelle nel modo di nucleazione (6–16 nm) e nell'intervallo 19–523 nm, prima, durante e dopo le operazioni di saldatura effettuate con/senza ventilazione locale. Prima della saldatura, le particelle nel modo di nucleazione rappresentano circa il 7% delle particelle sub micrometriche totali; dopo circa 40 s dall'inizio saldatura, il contributo percentuale di particelle nel modo di nucleazione aumenta fino al 60%. Le concentrazioni di particelle totali e nel modo di nucleazione aumentano da  $2,1 \times 10^4$  a  $2,0 \times 10^6$  e da  $1,6 \times 10^3$  a  $1,0 \times 10^6$ , rispettivamente. **Conclusioni:** La variazione temporale della distribuzione dimensionale delle particelle evidenzia il forte contributo e la rapida evoluzione delle particelle nel modo di nucleazione: i valori di picco vengono mantenuti per meno di 10 s. L'implicazione di tale contributo sulla salute umana è legata alla elevata efficienza di deposizione delle particelle sub micrometriche nella regione alveolare interstiziale del sistema respiratorio umano, dove avviene lo scambio di gas.

## INTRODUZIONE

Uno dei rischi emergenti nel settore metalmeccanico riguarda l'esposizione di lavoratori a particelle ultrafini (PUF) (22) che si possono sviluppare durante processi di lavorazione quali smerigliatura, taglio, lucidatura (35).

Le particelle nanometriche sono particelle che hanno tipicamente una dimensione fisica nell'intervallo 1–100 nm (0,001–0,1  $\mu\text{m}$ ). Con il termine nanoparticelle si indicano quelle costruite ed utilizzate nel settore delle nanotecnologie, mentre per PUF si intendono particelle di dimensioni <100 nm prodotte non intenzionalmente (34). Le nanoparticelle possono essere assorbite dal corpo umano per inalazione, ingestione e per via dermica, ma la via di esposizione principale è quella inalatoria (33). Conformemente al modello di deposizione accreditato (24) è prevista una sostanziale deposizione delle PUF in tutte le diverse regioni polmonari, in modo predominante nella regione alveolare, ma anche nelle regioni tracheobronchiale ed extra-toracica (31, 32).

La saldatura è un processo utilizzato per unire due parti metalliche riscaldate localmente, che costituiscono il metallo base, con o senza aggiunta di altro metallo che rappresenta il metallo d'apporto, fuso tra i lembi da unire. Il processo è accompagnato

da produzione di vapori nitrosi, ozono, monossido di carbonio, fumi metallici e radiazioni ultraviolette (UV) (3, 4, 16, 26). Il tipo e la quantità di inquinanti che si sviluppano durante tale operazione dipendono da diversi fattori, quali il tipo di saldatura e gli elementi presenti nella lega metallica. I fumi sono composti da particelle dei materiali usati e contengono dall'80 al 90% di ossidi metallici (25, 40).

Si distingue in saldatura autogena ed eterogena (brasatura). Nella prima viene effettuata una fusione dei bordi metallici da congiungere ed lo spazio fra gli stessi viene riempito con del metallo fuso simile a quello del pezzo da saldare. Nella brasatura invece il materiale da unire viene solo riscaldato e la fusione riguarda solo il metallo di apporto. In genere il metallo d'apporto è eterogeneo e a più basso punto di fusione e quindi le temperature coinvolte sono in questo secondo caso decisamente inferiori.

Per una buona saldatura la zona di fusione deve essere protetta da fenomeni di ossidazione ed il metallo fuso depurato di scorie: il processo è, in piccolo, simile a quello che si fa per la preparazione della colata nelle fonderie. Per tale motivo la saldatura deve essere effettuata in atmosfera il più possibile inerte. Nella saldatura a fiamma ossiacetilenica si produce, nella zona di combustione, un'atmosfera riducente, mentre la saldatura ad arco viene effettuata nell'atmosfera prodotta dalla combustione del

rivestimento dell'elettrodo o sottoflusso di gas. La saldatura Metal Inert Gas (MIG) è una saldatura ad arco in cui la fusione viene ottenuta facendo scoccare un arco elettrico tra il metallo ed un elettrodo fusibile in atmosfera di gas inerte; la saldatura Tungsten Inert Gas (TIG) è una saldatura ad arco in cui la fusione viene ottenuta facendo scoccare un arco elettrico tra il metallo da saldare ed un elettrodo di tungsteno, infusibile, in un'atmosfera di gas inerte (2).

Inoltre è stata presa in esame la tecnica di fusione, processo di produzione industriale di formatura di metallo fuso che conferisce al materiale, inizialmente amorfo, la forma che prende nel corso della sua solidificazione. Le tecniche di fonderia sono di origine antichissima; le più utilizzate attualmente sono la fusione in terra, la fusione in conchiglia, la fusione centrifuga, la pressofusione e la microfusione.

Entrambi i processi considerati sono accompagnati dalla formazioni di fumi metallici derivanti dal metallo fuso e sono accompagnati dall'emissione di fumi metallici di composizione variabile in relazione alle leghe saldate e fuse. Gli effetti a carico della salute includono, tra l'altro, effetti quali la febbre da fumi metallici, la polmonite da ipersensibilità e la pneumoconiosi tipica da saldatura (12, 20, 21, 41).

Scopo di questa lavoro è quello di analizzare la concentrazione numerica e la distribuzione dimensionale delle particelle submicroniche prodotte dai processi di saldatura/molatura e fusione di metalli che si svolgono nel settore metalmeccanico.

## MATERIALI E METODI

### Scelta delle ditte e tipi di campionamenti effettuati

Per verificare il grado di esposizione a polveri fini ed ultrafini dei lavoratori operanti nel settore metalmeccanico ed addetti alla saldatura, carpenteria e fusione sono stati condotti campionamenti in tre aziende del settore. Nella prima azienda le materie prime utilizzate sono essenzialmente pezzi di lavorazione delle acciaierie o materiali di ferro di

varia forma da piegare o tagliare o saldare a filo. Nella seconda azienda sono prodotti recipienti a pressione o sottovuoto, serbatoi di stoccaggio (anche di grosse dimensioni), scambiatori di calore, carpenterie di accesso e sostegno zincate e non e montaggi di quanto prodotto. Nella terza azienda sono prodotti e commercializzati manufatti placche (parallelepipedo), barre (cilindri) e laminati in rame e sue leghe

Presso le prime due aziende, i campionamenti sono stati effettuati durante le operazioni di saldatura ad arco elettrico (MIG e TIG) e di taglio con fiamma ossiacetilenica, in diverse postazioni, direttamente vicino all'operatore ed in posizioni distanti qualche metro dall'operazione con e senza aspiratore. Le saldature studiate sono state effettuate utilizzando elettrodi con rivestimento basico (elettrodo tipo E 7018; composizione: C 0,12 %, Mn 0,3-0,6 %, Si 0,35 %; apporto termico 0,4-0,5 kJ mm<sup>-1</sup>) e rivestimento cellulosico (elettrodo tipo E 6010; composizione: C 0,20 %, Mn 0,3-0,6 %, Si 0,20 %; apporto termico 0,7-0,8 kJ mm<sup>-1</sup>). Sono state saldati acciai al carbonio contenenti, come elementi di lega, manganese, silicio, nichel, rame e cromo.

Nei reparti di fusione della terza azienda sono stati eseguiti campionamenti vicino all'operatore che manovrava l'uscita del liquido incandescente dai forni fusori per formare i lingotti (spesso lunghi diversi metri) di rame o di ottone. Per i campionamenti della zona fusione sono stati individuati due reparti di fusione ottone (lega costituita da rame e zinco) e di fusione zinco e rame. Le materie prime sono in questi reparti pani di rame e zinco al 99,99% di purezza e residui di rame e di ottone da rifondere; i forni sono alimentati a gas propano.

### Sistemi di campionamento delle particelle

Nelle due aziende dove si eseguono saldature e lavorazioni di carpenteria, sono state valutate le polveri inalabili e respirabili con selettori IOM per la frazione inalabile e con ciclone Casella per la frazione respirabile, con flussi di aspirazioni rispettivamente di 2 L min<sup>-1</sup> e 2.5 L min<sup>-1</sup>, utilizzando pompe Aircheck 2000 SKC. I filtri in esteri misti di cellulosa (25 mm di diametro) sono stati condizionati, prima e dopo il campionamento, per alme-

no 24 ore, in un ambiente a temperatura ed umidità controllate. Le relative pesate sono state effettuate nel medesimo ambiente utilizzando una bilancia con una risoluzione di 1 µg. Inoltre sui filtri di campionamento delle polveri inalabili e respirabili, dopo dissoluzione in acido nitrico ultrapuro, è stata effettuata l'analisi chimica per rilevare i metalli presenti nelle polveri stesse. Le analisi chimiche sono state effettuate mediante spettrofotometria al plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES).

Le indagini sulle polveri aerodisperse sono state effettuate secondo le norme UNI EN 689 e la valutazione del rischio è stata effettuata sulle mansioni più esposte alle polveri e secondo le strategie di campionamento ed analisi previste dalla suddetta norma.

Per la seconda e terza aziende sono stati inoltre utilizzati campionatori personali di tipo Sioutas per verificare se vi fosse esposizione dei lavoratori a polveri inferiori a 250 nm.

Per tutte e tre le aziende, è stata studiata l'evoluzione temporale di particelle sub-micrometriche nell'intervallo granulometriche 6-523 nm (diametro di mobilità elettrica) ed in particolare è stato valutato il comportamento delle particelle in un intervallo dimensionale (6-16 nm) rappresentativo del modo di nucleazione. Tutte le misure sperimentali sono iniziate prima dello svolgimento delle operazioni saldatura e fusione e sono terminate diversi minuti dopo (tra 10 e 20 minuti, in genere) in modo da ripristinare le condizioni operative di fondo del sistema di acquisizione. Le misure sono state effettuate sia in presenza di dispositivi di aspirazione e ventilazione che in assenza degli stessi. Per questa misura è stato utilizzato lo strumento Fast Mobility Particle Sizer TM Spectrometer (modello 3091 FMPS, TSI, Shoreview, MN, USA), strumento con elevato potere risolutivo dimensionale e temporale che permette di campionare, conteggiare e fornire la distribuzione dimensionale di particelle con dimensioni da 5,6 a 560 nm. A differenza dello Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) (10, 18, 29) il campionamento avviene ogni secondo (15, 31, 32).

Tale strumento carica le particelle per collisione con un gas ionizzato; le particelle così cariche ven-

gono separate in funzione della loro mobilità elettrica tramite il passaggio in un successivo campo elettrico generato da una serie di elettrometri in successione. Lo strumento ha 32 canali utilizzati per la separazione delle particelle. Questo strumento, tecnologicamente tra i più avanzati nel campo dell'aerosol, consente di ottenere la distribuzione granulometrica nell'intero spettro dimensionale esplorato in un tempo molto breve (1 s): questo permette di osservare le PUF prodotte da fenomeni di combustione rispetto alle particelle formate da agglomerati di particelle più piccole (coagulazione e/o condensazione gas-particella), seguendo al tempo stesso la cinetica di formazione.

## RISULTATI

### Prima azienda

La presenza di particolato sospeso in aria è dovuto prevalentemente alle lavorazioni di piegatura, saldatura, taglio e molatura di metalli. Secondo le schede di sicurezza fornite, nelle materie prime coinvolte sono presenti elementi di lega quali silicio, rame, cromo, nichel, manganese, mentre nel filo di saldatura sono presenti elementi di lega quali rame, carbonio, silicio, manganese ed impurezze quali zolfo e fosforo. Dalle schede di sicurezza emerge inoltre che nelle operazioni di saldatura e taglio possono svilupparsi fumi e polveri di metalli di varie dimensione particellare fra cui anche PUF (33). Per approfondire tale aspetto, sono state effettuate misurazioni in continuo della distribuzione dimensionale delle particelle in varie zone sia dove stazionano gli operatori sia in zone di passaggio o uffici con lo scopo di avere un bianco di riferimento per vedere l'andamento e la diffusione dell'inquinamento.

#### *Risultati zone saldatura ditta metalmeccanica, reparto carpenteria*

Le particelle totali nell'intervallo granulometrico 6-523 nm, sono costanti ( $25.000 \pm 1.200$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ) nei locali "bagno" ed "ufficio", locali utilizzati per valutare il fondo dell'area in esame, così come

le particelle ultrafini con dimensione granulometrica tra 6-16 nm, cioè quelle più soggette a fenomeni di coagulazione e trasporto ( $2.000 \pm 300$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ).

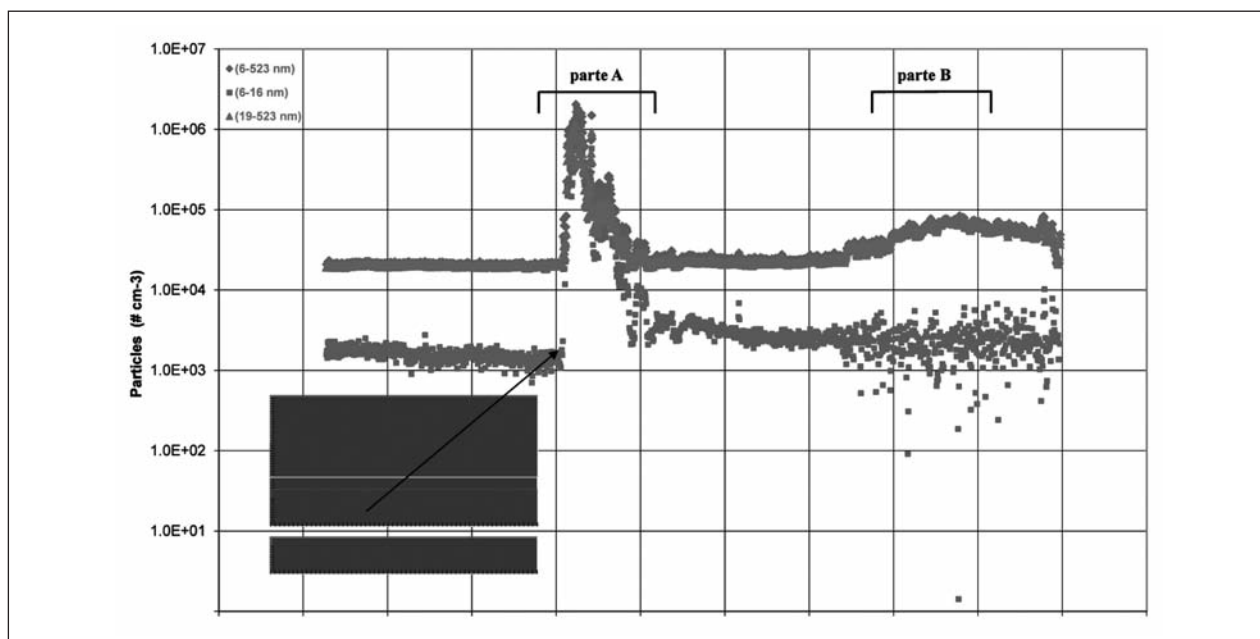
Nella figura 1 è riportato l'andamento delle particelle totali (6-523 nm) e delle particelle ultrafini (PUF) rappresentate attraverso l'intervallo 6-16 nm, nella zona "saldatura", durante due operazioni di saldatura (elettrodo E 7018; apporto termico  $0,43 \text{ kJ mm}^{-1}$ ) a distanza di circa 6 minuti tra loro.

Nella parte A, la prima operazione di saldatura è stata effettuata senza aspirazione con sonda di prelievo posizionata vicino alle vie respiratorie del lavoratore. Tale operazione provoca un aumento istantaneo del numero delle particelle totali e delle PUF. Inoltre, l'incremento maggiore è dovuto alle PUF con granulometria 6-16 nm (circa 3 ordini di grandezza, fino a  $10^6$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ), mentre le particelle tra 6-523 nm raggiungono un valore massimo di oltre  $2 \times 10^6$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ . Alla fine dell'operazione di saldatura, durata circa 2 minuti, le particelle nell'intervallo 6-16 nm hanno impiegato un tempo di latenza di circa 3 minuti per ri-

tornare nel loro valore di plateau intorno a 25.000 particelle  $\text{cm}^{-3}$ .

Durante la parte B, mentre lo stesso operatore procedeva alla seconda saldatura, circa 6 minuti dopo la fine della prima saldatura, la sonda di prelievo è stata posizionata a circa 3 metri dalla postazione di saldatura. Si osserva che le particelle nell'intervallo granulometrico 6-16 nm sono notevolmente disperse: ciò è attribuibile al processo di generazione in corso (saldatura) ed alla contemporanea rimozione, particolarmente efficiente per queste particelle e dovuta alla loro diffusione browniana ed al processo di coagulazione a seguito della loro collisione con altre particelle. Le particelle nel modo 19-523 nm hanno, invece, tempi di permanenza in aria più elevati poiché per esse sia la diffusione browniana che la sedimentazione gravitazionale sono di scarsa efficienza.

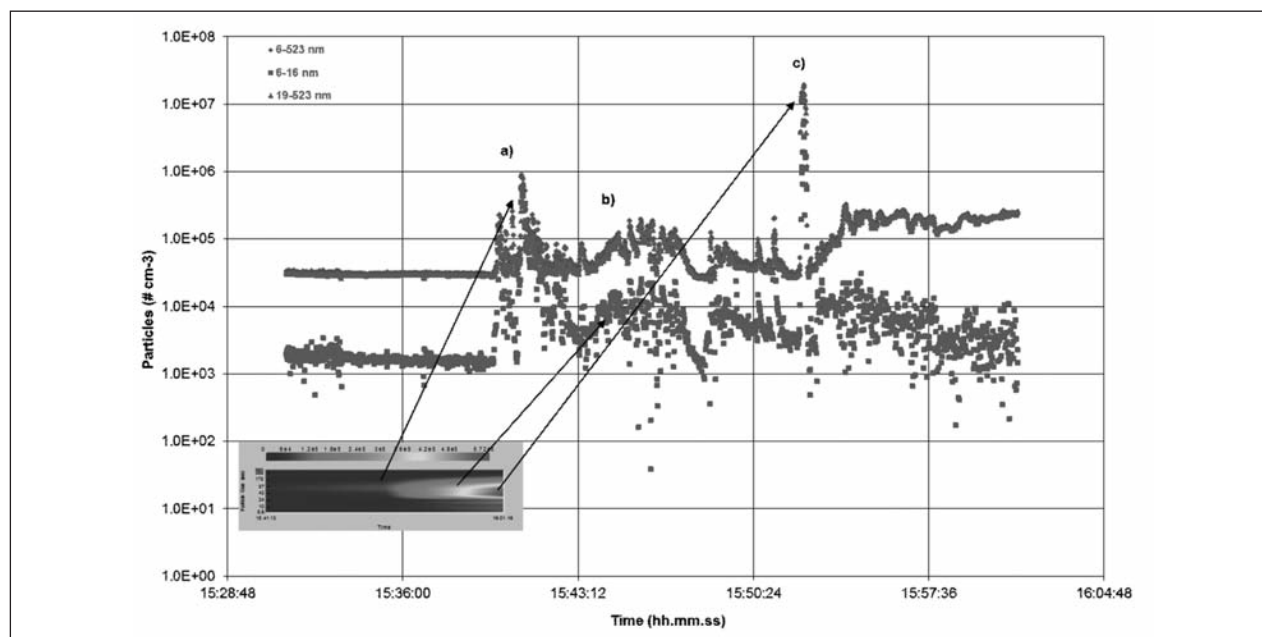
La figura 2 mostra l'andamento delle particelle totali (6-523 nm) e delle particelle negli intervalli 6-16 nm e 19-523 nm durante operazioni di saldatura (elettrodo E 6010; apporto termico  $0,76 \text{ kJ mm}^{-1}$ ) con l'utilizzo di un aspiratore (a) e durante



**Figura 1** - Andamento temporale delle diverse frazioni granulometriche durante 2 operazioni (parte A e parte B) di saldatura senza aspirazione. Sonda di prelievo posizionata vicino alle vie respiratorie del lavoratore (parte A) e posizionata a 3 m dalla postazione di saldatura (parte B)

*Figure 1* - Temporal trends of aerosol size fractions during two welding operations (part A and part B) without local exhaust ventilation. The sampling probe was located close to the worker breathing zone (part A) and located 3 m-far from the welding point (part B)





**Figura 2** - Andamento temporale delle particelle durante operazioni di saldatura con l'utilizzo di un aspiratore (a) e durante operazioni di taglio con fiamma ad acetilene-ossigeno ( $T\ 1200^{\circ}\text{C}$ ) con aspirazione (b) e senza (c)

*Figure 2* - Temporal trends of aerosol size fraction during welding operation with local exhaust ventilation (a) and during oxy-acetylene cutting ( $T\ 1200^{\circ}\text{C}$ ) with (b) and without (c) local exhaust ventilation

operazioni di taglio con fiamma ad acetilene-ossigeno ( $T\ 1200^{\circ}\text{C}$ ) con (b) e senza (c) aspiratore. Di particolare interesse è la “violenta” emissione durante la fase di taglio con fiamma ad acetilene-ossigeno ( $T\ 1200^{\circ}\text{C}$ ) senza l'utilizzo dell'aspirazione: le particelle raggiungono un picco notevole, specie quelle a granulometria tra 6-16 nm (max  $5 \times 10^6$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ) che in seguito tendono a ritornare a valori costanti. Un'adeguata aspirazione permette quindi di abbattere notevolmente il livello delle PUF soprattutto quelle di granulometria più bassa.

Per valutare l'esposizione dei lavoratori a metalli pesanti presenti nei fumi di saldatura sono stati effettuati i campionamenti personali per la frazione inalabile con selettore IOM. Sono stati scelti due operatori addetti alla saldatura MIG e TIG ed alla saldatura per puntatura (applicazione particolare dei processi di saldatura sopra descritti in cui si generano punti di saldatura sul perimetro dei pezzi da unire) e la loro esposizione è stata valutata in postazione di lavoro. Contemporaneamente una stessa misura è stata effettuata in centro ambiente in una posizione compresa tra le due lavorazioni.

I campionamenti personali ed ambientali di polveri aerodisperse sono stati della durata di circa quattro ore. Le saldature sono state effettuate in assenza di aspirazione localizzata (gli operatori indossavano dispositivi di protezione delle vie respiratorie). Nelle tabelle 1 e 2 sono riportati rispettivamente i risultati dell'analisi gravimetrica dei filtri del particolato raccolto durante la fase di saldatura e la rispettiva composizione del particolato inalabile determinata con l'utilizzo dell'ICP-OES.

Dall'esame della composizione in metalli pesanti delle polveri inalabili (tabella 2), si osserva come

**Tabella 1** - Risultati della pesata dei filtri ( $\text{mg m}^{-3}$ ) campionati nella prima azienda con selettore IOM (flusso di campionamento  $2,0\ \text{L min}^{-1}$ )

*Table 1* - Aerosol mass concentration ( $\text{mg m}^{-3}$ ) at facility #1 (IOM sampler;  $2.0\ \text{L min}^{-1}$ )

Zona	Operatore	Min totali	Quantità
Centro ambiente		272	0,33
Punteggiatura	Operatore 1	266	2,65
Saldatura	Operatore 2	281	6,38

**Tabella 2** - Composizione ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) delle polveri inalabili presenti sul settore IOM (metodo ICP-OES; LOD: limite di rivelabilità), presso la prima azienda

*Table 2* - Chemical composition ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) of inhalable aerosol size fraction (IOM sampler; ICP-OES; LOD: limit of detection) at facility #1

	Cr	Ni	Pb	Mn	Cu	Fe
	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
	0,08 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,06 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,14 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,02 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,23 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,18 $\mu\text{g m}^{-3}$
	TLV	TLV	TLV	TLV	TLV	TLV
	500 $\mu\text{g m}^{-3}$	1500 $\mu\text{g m}^{-3}$	50 $\mu\text{g m}^{-3}$	200 $\mu\text{g m}^{-3}$	200 $\mu\text{g m}^{-3}$	1000 $\mu\text{g m}^{-3}$
Centro ambiente	1,0	0,4	< LOD	74,0	< LOD	75,0
Operatore 1	2,0	1,6	0,3	83,1	18,1	28,6
Operatore 2	3,7	2,0	1,2	148,4	18,1	18,8

esse siano ampiamente al di sotto dei TLV dell'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (1), ad eccezione della concentrazione di manganese che è vicino al limite del TLV per la saldatura (MIG) ed è circa metà del TLV per l'operazione di saldatura per puntatura.

### Seconda azienda: esecuzione saldature

La seconda ditta metalmeccanica è una ditta che produce grandi silos metallici per vari scopi industriali. La saldatura e la molatura avvengono all'interno e/o all'esterno dei silos stessi; anche in questo caso sono stati effettuati campionamenti attorno alle cisterne, dentro le cisterne dove gli operatori saldano e molano, ed anche in altre zone limitrofe dove avvengono altre operazioni di saldatura.

La figura 3 mostra la distribuzione delle particelle totali (6-523 nm) e delle particelle negli intervalli 6-16 nm e 19-523 nm durante la fase di molatura all'interno di un serbatoio con sonda di prelievo posizionata nella zona respiratoria dell'operatore. L'ambiente confinato in cui è stato effettuato il campionamento ed il grande numero di particelle totali (fino a  $10^{12}$ ) favoriscono l'agglomerazione delle particelle. L'andamento temporale della concentrazione delle particelle subisce un notevole incremento in concomitanza con la fase di molatura, operazione eseguita senza aspirazione. La lavorazione completa dura circa 3 min. La molatura introduce un elevato numero di particelle totali (circa tre volte superiore a quello delle particelle nell'intervallo 6-16 nm).

Inoltre, misure effettuate durante le fasi di saldatura a filo all'interno dello stesso serbatoio ma con sonda distanziata dalle vie respiratorie dell'operatore e posizionata posteriormente ad un piatto forato, hanno dato un andamento della concentrazione delle particelle costante nel tempo per le tre classi di particelle dell'ordine di circa  $10^6$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ , valore anche di 6 ordini di grandezza minore di quello osservato per la molatura: la ragione è da ricercare nell'effetto "diluizione" sulla concentrazione provocato dalla posizione della sonda non a contatto con l'operatore.

La figura 4 mostra un'ulteriore analisi della misura della distribuzione delle particelle totali (6-523 nm) e delle particelle negli intervalli 6-16 nm e 19-523 nm nel centro ambiente durante la stessa fase di saldatura a filo effettuata all'interno della cisterna, con porta di accesso chiusa. Dall'analisi dell'andamento granulometrico riportato in figura 4 si nota una distribuzione uniforme temporalmente delle tre classi di particelle di circa  $10^4$ - $10^5$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ; si raggiungono valori di centro ambiente superiori a  $10^6$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  in condizioni di apertura della porta di accesso (figura non riportata). Tale incremento è probabilmente dovuto alla diffusione della particelle dai punti di emissione al centro ambiente dovuta al flusso d'aria conseguente all'apertura della porta d'accesso. Questo comporta un'esposizione anche degli operatori non direttamente coinvolti nei processi di saldatura, stazionanti a centro ambiente. La figura 5 mostra l'andamento delle tre frazioni considerate durante le fasi di saldatura a punti con

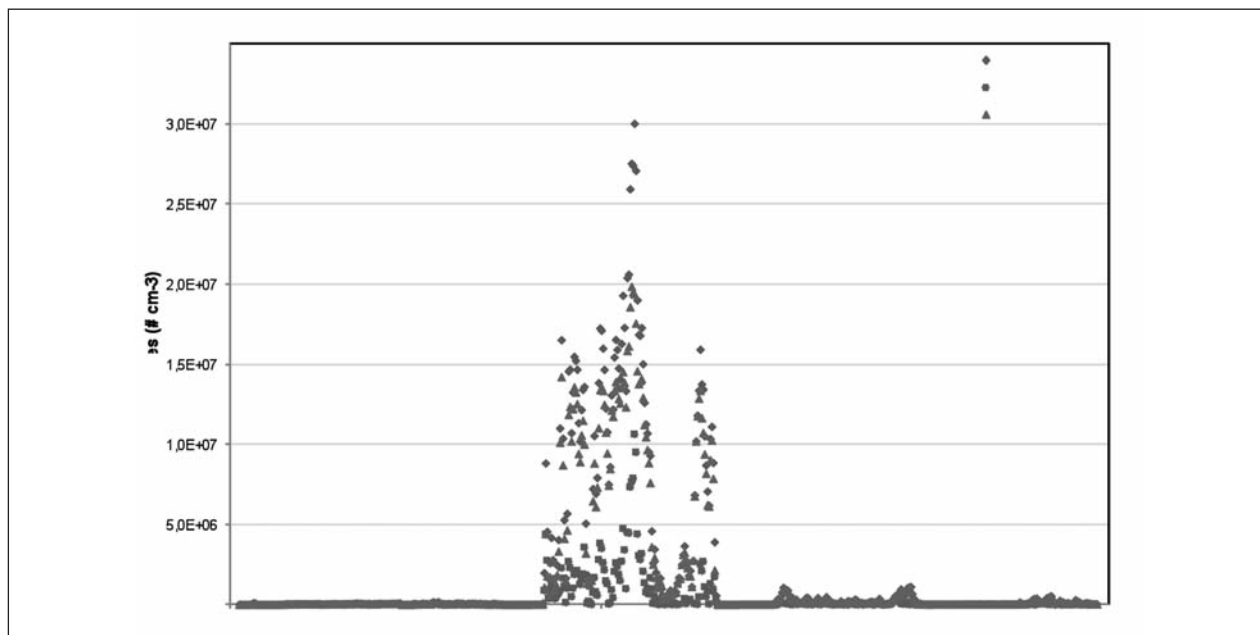


Figura 3 - Andamento temporale delle particelle durante le operazioni di molatura all'interno del serbatoio con sonda posizionata vicino all'operatore

Figure 3 - Temporal trends of aerosol size fractions during grinding operations inside a tank with sampling probe close to the worker breathing zone

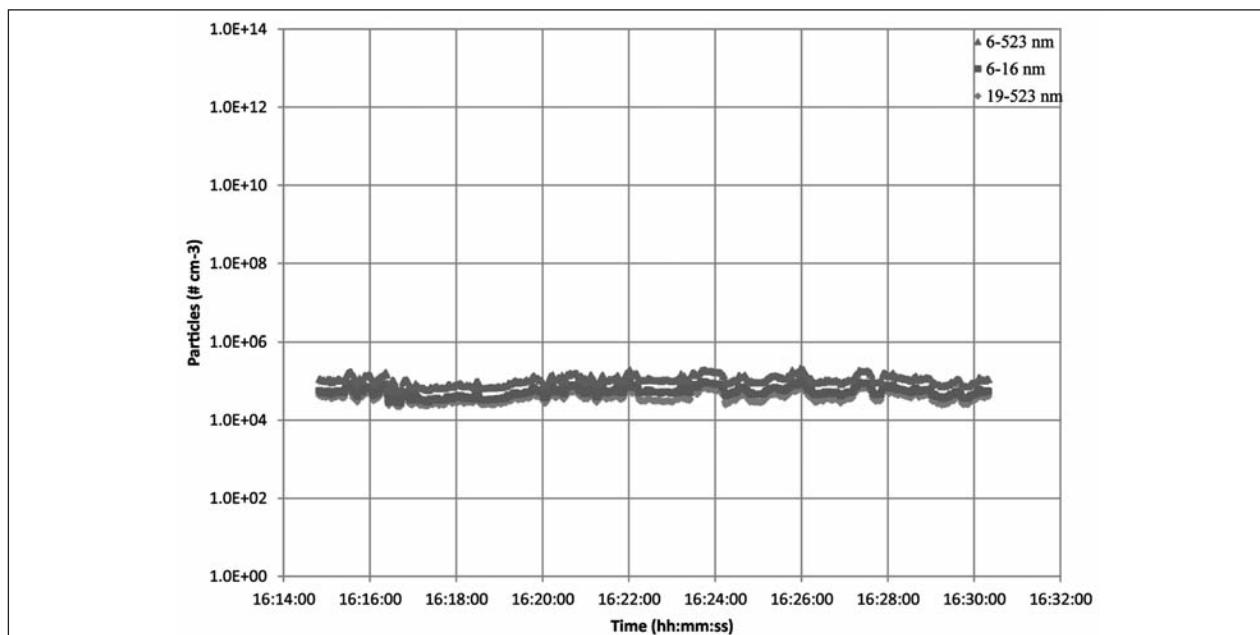
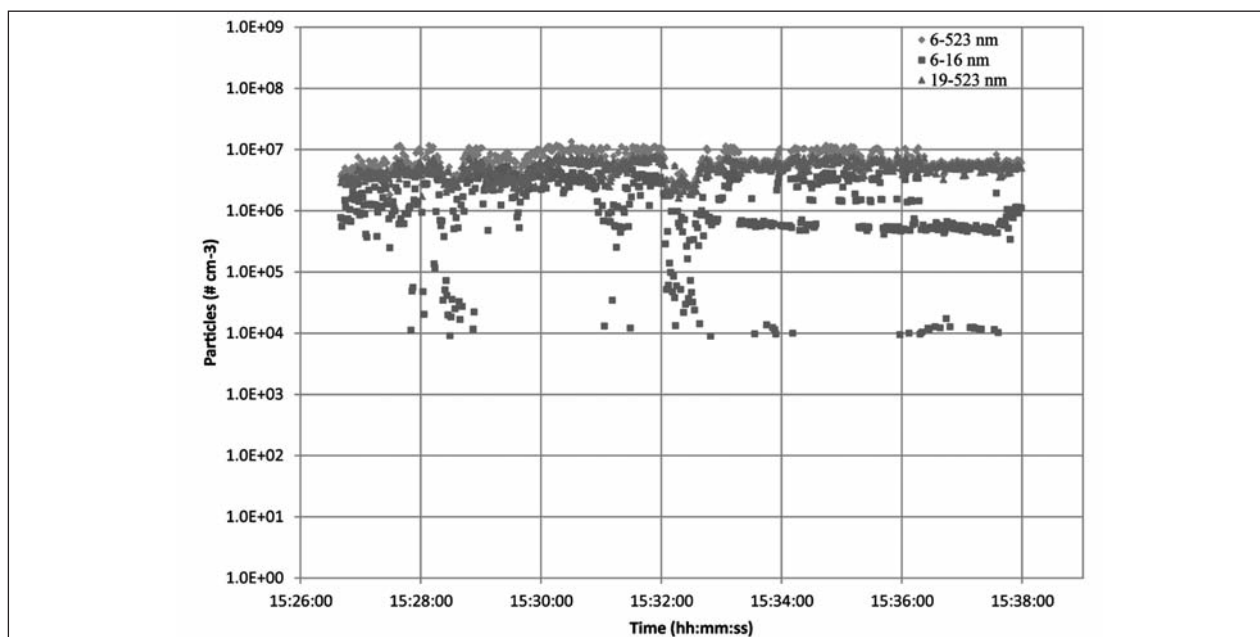


Figura 4 - Andamento temporale delle particelle totali (6-523 nm) e di quelle negli intervalli 6-16 nm e 19-523 nm nel centro ambiente durante le fasi di saldatura a filo effettuata all'interno della cisterna, con porta di accesso chiusa

Figure 4 - Temporal trends of aerosol size fractions in the workplace central position during welding operations performed inside a tank





**Figura 5** - Andamento temporale delle particelle totali (6-523 nm) e di quelle negli intervalli 6-16 nm e 19-523 nm durante le fasi di saldatura con elettrodo TIG e con sonda vicino all'operatore

*Figure 5* - Temporal trends of the three aerosol size fractions during TIG welding with the sampling probe located close to the worker breathing zone

elettrodo TIG e con sensore vicino all'operatore. L'operatore esegue normalmente, secondo il protocollo operativo, cicli di saldatura di due minuti: si nota un livello praticamente costante di particelle totali (intorno a  $10^7$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ) ma con prevalenza della frazione 19-523 nm. La frazione 6-16 nm in condizioni normali ha un valore medio di circa  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  che aumenta notevolmente fino a circa  $2 \times 10^6$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  durante la fase di saldatura.

Per valutare le polveri ambientali di metalli pesanti sono stati effettuati campionamenti di polveri inalabili, degli addetti alla saldatura usando campionatori posti sul lavoratore vicino alla zona di respirazione.

I dati relativi ai campionamenti personali mostrano livelli di polverosità con valori inferiori di circa 10 volte il limite di  $3 \text{ mg m}^{-3}$  per le polveri respirabili per i due operatori addetti alla saldatura di tubazioni e silos (tabella 3). Per il terzo operatore che saldava un grosso cilindro combustore il valore riscontrato è quasi la metà del TLV-TWA. I dati ambientali invece mostrano valori inferiori (da 5 a 70 volte) il TLV-TWA per le polveri inalabili.

Inoltre, è importante notare che l'esposizione a metalli pesanti è decisamente bassa essendo oltre 100 volte inferiore ai limiti riportati (tabella 4).

### 9.3 Terza azienda

Nella terza azienda la misura del particolato presente è stata effettuata durante le fasi di colata di metalli fusi e delle leghe prodotte. I campionamenti sono stati effettuati in due reparti di fusione di ottone e zinco (fornace 1) e rame (fornace 2).

#### *Risultati fonderie - Reparto fonderia ottone*

Prima dell'inizio delle operazioni di fusione, è stata misurata una concentrazione relativamente bassa di particelle totali (6-523 nm, fino a circa  $8 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ) all'interno del reparto, ad una distanza di circa 10 m dai forni di fusione; inoltre, anche la concentrazione delle particelle di dimensioni 6-16 nm è relativamente bassa (fino a  $5 \times 10^3$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ) grazie ad una buona areazione dell'ambiente di lavoro.

**Tabella 3** - Risultati della pesata dei filtri di campionamento durante le fasi di saldatura di tubazione e silos, presso la seconda azienda*Table 3 - Aerosol mass concentration ( $\text{mg m}^{-3}$ ) at facility #2 (IOM sampler;  $2.0 \text{ L min}^{-1}$ )*

Campionatore	Minuti totali	Flusso ( $\text{L min}^{-1}$ )	Zona di campionamento	Quantità pesata ( $\text{mg m}^{-3}$ )
Casella (camp. personale)	255	2,2	Operatore 1 Saldatura tubazione	0,36
Casella (camp. personale)	250	2,2	Operatore 2 Saldatura silos	0,31
Casella (camp. personale)	270	2,2	Operatore 3 Saldatura combustore	1,49
IOM (camp. amb.)	250	2,0	Zona scaletta	0,58
IOM (camp. amb.)	245	2,0	Zona saldatore	0,60
Sioutas (camp. amb.) $<0.25 \mu\text{m}$	250	9,0	Zona scaletta	0,04
Sioutas (camp. amb.) $<0.25 \mu\text{m}$	250	9,0	Zona saldatore	0,07

**Tabella 4** - Concentrazioni ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dei metalli pesanti presenti nei fumi di saldatura nelle diverse postazioni e lavorazioni (metodo ICP-OES; LOD: limite di rivelabilità), presso la seconda azienda*Table 4 - Chemical composition ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) of welding fumes (ICP-OES; LOD: limit of detection) at facility #2.*

Zona di campionamento	Cr	Ni	Pb	Cu
	LOD	LOD	LOD	LOD
	$0,08 \mu\text{g m}^{-3}$	$0,06 \mu\text{g m}^{-3}$	$0,14 \mu\text{g m}^{-3}$	$0,23 \mu\text{g m}^{-3}$
	TLV	TLV	TLV	TLV
	$500 \mu\text{g m}^{-3}$	$1500 \mu\text{g m}^{-3}$	$50 \mu\text{g m}^{-3}$	$200 \mu\text{g m}^{-3}$
Operatore 1 Saldatura tubazione	4,2	1,3	< LOD	< LOD
Operatore 2 Saldatura silos	1,9	< LOD	< LOD	< LOD
Operatore 3 Saldatura combustore	1,9	2,0	0,7	6,9
Zona scaletta (Fig 2 a)	5,4	2,4	< LOD	< LOD
Zona saldatore	3,5	1,6	0,3	1,2
Sioutas Filtro n° 1 $< 0.25 \mu\text{m}$	2,0	0,7	0,4	0,9

Dall'analisi della figura 6, relativa alle operazioni di fusione dello zinco nella fornace 1, dove il campionamento è stato effettuato vicino alla postazione dell'operatore, prima della colata, si nota come l'evoluzione delle particelle sia praticamente costante con valori nettamente inferiori ai casi precedenti (figure 1-5): il valore medio delle particelle totali è  $4 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  con valore min  $2 \times 10^4$  e max  $5 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ . In questo caso il numero delle particelle totali rimane ai livelli del bianco ( $3 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ).

La figura 7 riporta l'andamento temporale della concentrazione delle particelle (6-523 nm, 19-523 nm e 6-16 nm) durante le operazioni di colata. Si nota come l'inizio della colata sviluppi più particelle con un intenso incremento delle particelle comprese tra 6-16 nm durante l'apertura del crogiolo (riquadro della figura 7): sostanzialmente, all'atto dell'inizio delle operazioni di colata la maggior parte delle particelle totali sono nel modo di nucleazione (circa 80 %). La media delle particelle nell'intervallo 6-523 nm è circa  $3 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  (min  $8 \times 10^3$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ; max  $7 \times 10^5$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ) mentre nell'intervallo 6-16 nm è  $4 \times 10^3$  parti-

celle  $\text{cm}^{-3}$  (min  $2 \times 10^2$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ; max  $6 \times 10^5$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ ).

Le misurazioni (figura non riportata) effettuate vicino alla postazione dell'operatore alla fornace 2 indicano, invece, livelli più alti sia delle particelle di dimensioni 6-16 nm che delle particelle totali nell'intervallo dimensionale 6-523 nm; infatti i valori aumentano nel momento della colata fino ad oltre  $5 \times 10^5$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  per poi diminuire a livelli medi di  $1 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  alla fine delle operazioni di colaggio e durante l'estrazione della lingottiera.

#### Risultati fonderie - Reparto fonderia rame

Diversamente si presenta la situazione nei reparti di fonderia, dove i valori del fondo sia prima che dopo le operazioni di fusione, rimangono molto alti, oltre  $7 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  e fino a  $2 \times 10^5$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ . Si osserva una maggiore dispersione di dati delle particelle da 6-16 nm soprattutto nelle operazioni di colata per la formazione del lingotto di rame e nella zone adiacente all'operazione. Nonostante gli impianti di aspirazione, le concentrazioni di particelle misurate sono elevate ed è per-

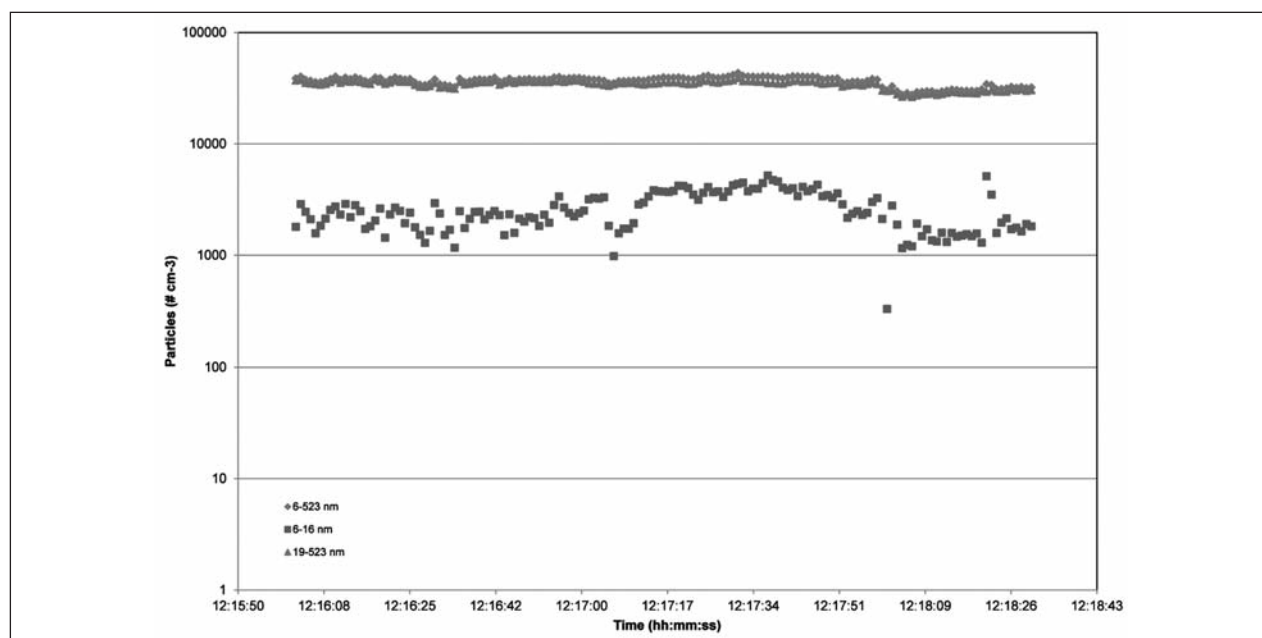


Figura 6 - Andamento temporale delle particelle nell'area della fornace 1 durante le operazioni di fusione dello zinco presso la terza azienda

Figure 6 - Temporal trends of aerosol size fractions close to the furnace 1 during zinc melting at the facility #3

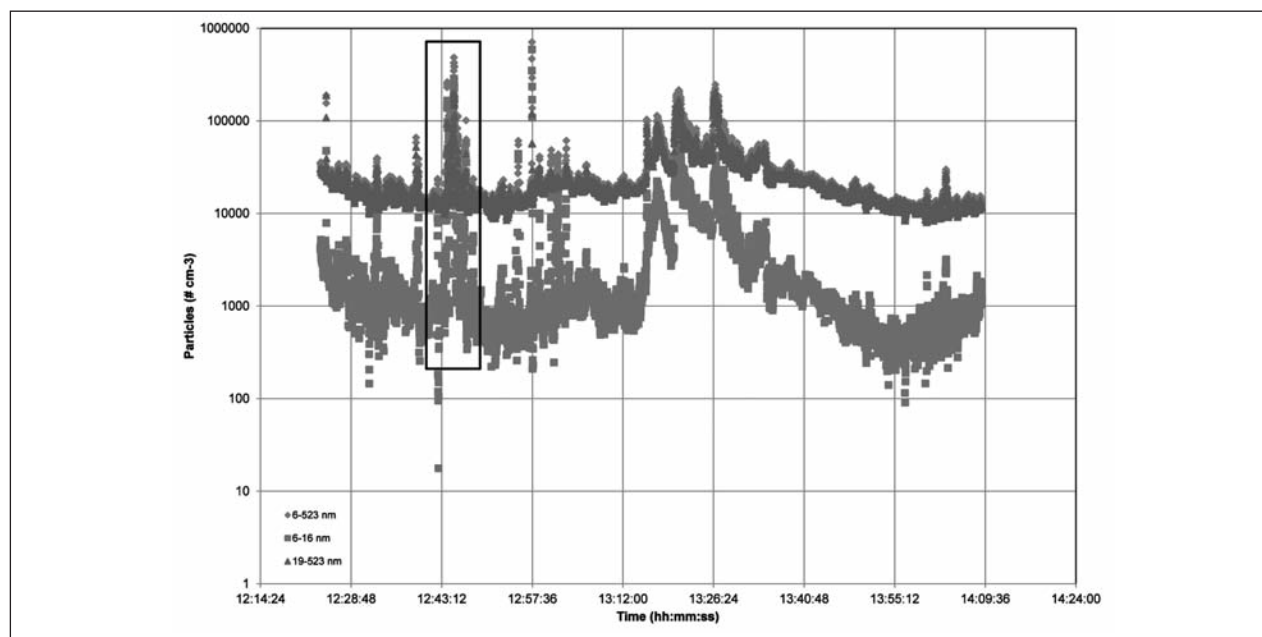


Figura 7 - Andamento temporale delle particelle nell'area della fornace 1 durante le operazioni di colata dello zinco nella terza azienda

*Figure 7 - Temporal trends of aerosol size fractions close to the furnace 1 during zinc casting at the facility #3*

tanto complesso ridurre l'esposizione degli operatori che sottintendono a questa operazione per cui è necessaria un'ulteriore protezione per l'apparato respiratorio. Inoltre, in questo reparto si ha elevata diffusione nell'aria di particelle di carbon black che viene utilizzato come protezione antiossidante nel rame fuso.

Le misurazioni riportate in figura 8 iniziano quando il forno di fusione si riscalda: in questo periodo vengono misurate le particelle emesse dalla combustione del metano delle fiamme di riscaldamento. I valori in questo caso sono di circa  $2 \times 10^5$  particelle  $\text{cm}^{-3}$ . Alla partenza della fusione i valori diminuiscono a  $7 \times 10^4$  particelle  $\text{cm}^{-3}$  poiché entra in funzione l'impianto di postcombustione.

Anche in questo caso sono stati fatti prelievi di polveri col selettore Sioutas in contemporanea con lo spettrometro FMPS. La tabella 5 mostra i risultati del campionamento ambientale.

## DISCUSSIONE

La peculiarità di questo lavoro è che esso è focalizzato sulla misura della distribuzione dimensiona-

le dei fumi metallici, parametro fondamentale nel determinare la penetrazione degli stessi nell'apparato respiratorio, e quindi i loro effetti sulla salute (6, 36, 39, 44). Tuttavia, manca una valutazione della composizione chimica delle particelle in relazione alle loro dimensioni (5, 7-9, 11, 14, 30), parametro anch'esso fondamentale nel determinare gli effetti avversi di tali particelle.

L'International Agency for Research on Cancer (IARC) ha classificato i fumi di saldatura come possibili cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2B) (23). L'US Occupational Safety and Health Administration (OSHA) non ha ancora stabilito un limite di esposizione specifico per i fumi di saldatura, il National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) considera i fumi di saldatura come potenzialmente cancerogeni e raccomanda di mantenere l'esposizione a livello più basso possibile. In Germania, il Ministero Federale del Lavoro e degli Affari Sociali ha fissato un limite occupazionale per il particolato inalabile ( $10 \text{ mg m}^{-3}$ ) e respirabile ( $3 \text{ mg m}^{-3}$ ) che viene applicato anche per i fumi di saldatura (27). Prendendo in considerazione i limiti tedeschi si può notare che le concentrazioni dei fumi di saldatura hanno raggiunto concentrazioni fi-

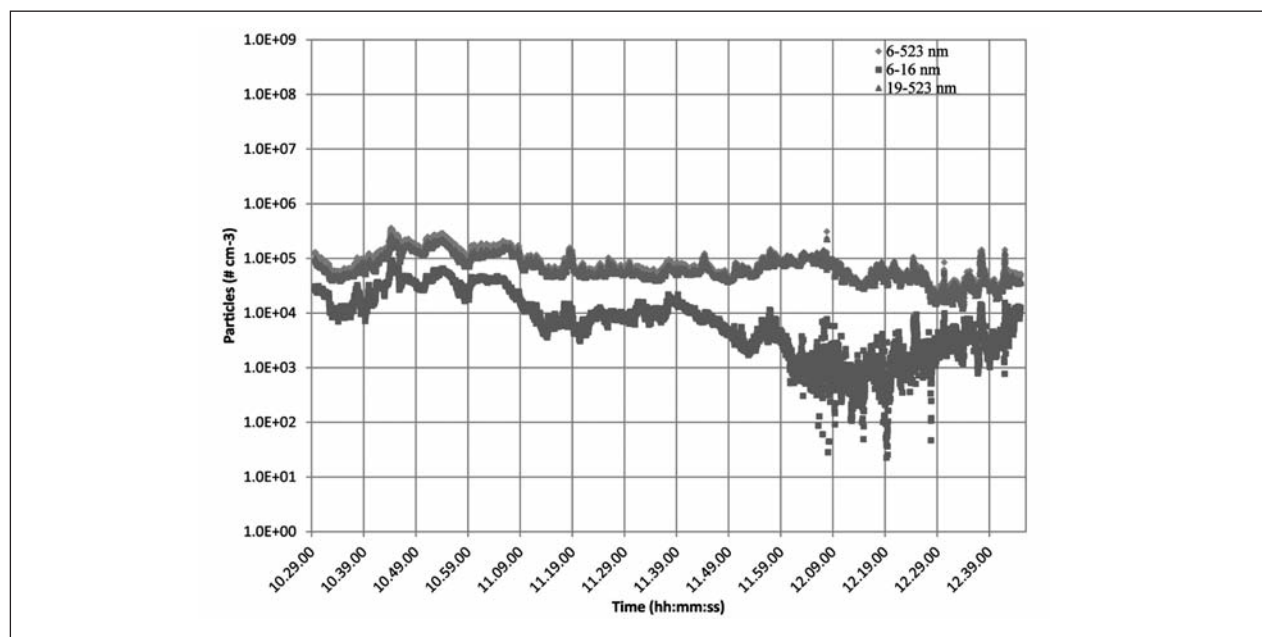


Figura 8 - Andamento temporale delle particelle durante le operazioni di fusione del rame presso la fornace 3  
 Figure 8 - Temporal trends of aerosol size fractions during copper melting at the facility #3

Tabella 5 - Risultati del campionamento ambientale effettuato con il Sioutas presso il reparto fonderia rame della terza azienda

Table 5 - Aerosol mass concentration during copper casting operation at facility #3

	mg m <sup>-3</sup>
Reparto fonderia ottone	
Da 2,5 a 0,250 µm	0,3
<0,250 µm	0,09
Reparto fonderia rame	
Da 2,5 a 0,250 µm	0,33
<0,250 µm	0,04

no a 6,38 mg m<sup>-3</sup> nella frazione inalabile in assenza del sistema di aspirazione localizzata. Pur essendo tale valore al di sotto del corrispondente limite tedesco è da osservare che le distribuzioni dimensionali misurate con l'FMPS mostrano come le particelle sviluppate durante i processi di saldatura sono abbondantemente al di sotto di 1 µm e pertanto è da ritenere che la frazione respirabile sia molto prossima a quella inalabile il che comporta un superamento di 3 mg m<sup>-3</sup>, ossia del limite tedesco

previsto per tale frazione. Questo evidenzia la necessità di effettuare le operazioni di saldatura in presenza di un sistema localizzato di aspirazione, in assenza di questo gli operatori devono indossare adeguati mezzi di protezione delle vie respiratorie. È importante inoltre indagare la composizione dei fumi di saldatura per quanto riguarda la concentrazione in metalli pesanti. Nelle lavorazioni esaminate le concentrazioni di tali metalli sono risultate al di sotto del corrispondente limite dell'ACGIH. Sono tuttavia da evidenziare concentrazioni di manganese fino a 148 µg m<sup>-3</sup> prossime al rispettivo TLV di 200 µg m<sup>-3</sup>. Studi clinici effettuati su lavoratori esposti a fumi di saldatura hanno evidenziato effetti a carico del sistema nervoso attribuiti al manganese (24).

Le particelle ultrafini sono estremamente piccole se confrontate con le strutture cellulari ed hanno un'elevata area superficiale per unità di massa. Esse formano aggregati e facilmente si depositano come aggregati nei polmoni, dove possono in seguito disaggregarsi. In relazione a ciò, è da osservare che le misure effettuate in questo studio evidenziano elevate concentrazioni numeriche di particelle con dimensioni inferiori a 1 µm, in particolare di quelle

nel modo di nucleazione. Ci sono studi che documentano gli effetti avversi delle particelle ultrafini (19, 28, 38, 42, 45) anche se il meccanismo non è chiaro (17). In ogni caso, l'elevata area superficiale di queste particelle sembra portare a fenomeni di stress ossidativo, e variazioni dei livelli calcio nei macrofagi e nelle cellule epiteliali che potrebbero importanti nel promuovere meccanismi infiammatori. Nel 1999 Serita e coll. (42) hanno pubblicato un lavoro in cui hanno esposto ratti a nichel metallico ultrafine a concentrazioni prossime al limite di esposizione occupazionale (OEL) giapponese. Detto OEL ( $1,4 \text{ mg m}^{-3}$ ) è basato su particolato non ultrafine: l'esposizione dei ratti a particelle ultrafini di nichel a concentrazioni in massa intorno all'OEL ha causato gravi danni polmonari anche dopo una singola esposizione. Questo risultato supporta il concetto che, per questa classe di particelle, l'area superficiale, piuttosto che la massa, è la misura della dose che meglio predice la risposta polmonare, con una importante conseguenza per gli standard occupazionali attualmente basati sulla massa delle particelle.

I risultati di questo studio confermano che nelle lavorazioni meccaniche di fusione e saldatura si ha una notevole produzione di particelle ultrafini che per le loro dimensioni (in particolar modo, le particelle con diametro  $<16 \text{ nm}$ ) raggiungono le porzioni più profonde dell'apparato respiratorio, diffondendo fino agli alveoli polmonari e giungendo fino alla circolazione sanguigna.

L'analisi dell'andamento temporale delle distribuzioni dimensionale delle particelle evidenzia inoltre i seguenti punti:

- evoluzione molto veloce delle particelle di dimensione 6-523 nm durante le operazioni di saldatura, in particolare quelle nel modo di nucleazione;
- importanza delle misure ad alta risoluzione temporale (1 s) effettuate con l'FMPS per valutare le distribuzioni dimensionali delle particelle durante la generazione;
- avendo tali particelle un'elevata efficienza di deposizione nel sistema respiratorio umano esse comportano un potenziale rischio per la salute umana connesso con la loro elevata concentrazione numerica e/o area superficiale. Es-

se dovrebbero essere oggetto di ulteriori studi per valutarne gli effetti.

Per tali motivi è necessario non solo rimuovere i fumi metallici mediante l'uso di impianti di aspirazione localizzati ma anche provvedere ad un loro efficace abbattimento prima della diffusione in atmosfera. È pertanto auspicabile ed altresì importante monitorare le particelle ultrafini sia negli ambienti di lavoro sia negli ambienti di vita limitrofi alle aree industriali, per verificare l'efficacia degli impianti di abbattimento (anche attraverso lo studio delle emissioni) in uso nelle varie industrie metalmeccaniche.

NO POTENTIAL CONFLICT OF INTEREST RELEVANT TO THIS ARTICLE WAS REPORTED

## BIBLIOGRAFIA

1. ACGIH: Valori limiti di soglia. *It J Occ Env Hyg* 2012; 3 (suppl 1): 15-106
2. American Welding Society: *Jefferson's Welding Encyclopedia*. 18<sup>th</sup> ed. Ed. O'Brien RL; American Welding Society; 1997: 542
3. Antonini JM: Health effects of welding. *Crit Rev Toxicol* 2003; 33: 61-103
4. Antonini JM, Lewis AB, Roberts JR, Whaley DA: Pulmonary effects of welding fumes: review of worker and experimental animals studies. *Am J Ind Med* 2003; 43: 350-360
5. Avino P, Brocco D, Cecinato A, et al: Carbonaceous components in atmospheric aerosol: measurements procedures and characterization. *Ann Chim* 2002; 92: 333-341
6. Avino P, De Lisio V, Grassi M, et al: Influence of Air Pollution on chronic obstructive respiratory diseases: comparison between city (Rome) and hillcountry environments and climates. *Ann Chim* 2004; 94: 629-636
7. Avino P, Capannesi G, Rosada A: Characterization and distribution of mineral content in fine and coarse airborne particle fractions by Neutron Activation Analysis. *Toxicol Environ Chem* 2006; 88: 633-647
8. Avino P, Manigrasso M: Caratterizzazione della frazione carboniosa dell'inquinamento particellare nell'area urbana di Roma. Parte I. *Med Lav* 2007; 98: 192-203
9. Avino P, Capannesi G, Rosada A: Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Microchem J* 2008; 88: 97-106



10. Avino P, Casciardi S, Fanizza C, Manigrasso M: Deep investigation of ultrafine particles in urban air. *Aerosol Air Qual Res* 2011; *11*: 654-663
11. Avino P, Capannesi G, Renzi L, Rosada A: Instrumental Neutron Activation Analysis and statistical approach for determining baseline values of essential and toxic elements. *Ecotoxicol Environ Saf* 2013; *92*: 206-214
12. Bradshaw LM, Fishwik D, Slater T, Pearce N: Chronic bronchitis, work related respiratory symptoms, and pulmonary function in welders in New Zealand. *Occup Environ Med* 1998; *55*: 150-154
13. Buonanno G, Stabile L, Avino P, Vanoli R: Dimensional and chemical characterization of particles at a downwind receptor site of a waste-to-energy plant. *Waste Manage* 2010, *30*: 1325-1333
14. Buonanno G, Stabile L, Avino P, Belluso E: Chemical, dimensional and morphological ultrafine particle characterization from a waste-to-energy plant. *Waste Manage* 2011; *31*: 2253-2262
15. Buonanno G, Bernabei M, Avino P, Stabile L: Occupational exposure to airborne particles and other pollutants in an aviation base. *Env Poll* 2012; *170*: 78-87
16. Carrer P, Maroni M, Farulla A, et al: The efficacy of personal prevention measures in controlling the exposure to metals of welders. *Med Lav* 1992; *83*: 587-595
17. Donaldson K, Stone V, Clouter A, Renwick L, MacNee W: Ultrafine particles. *Occup Environ Med* 2001; *58*: 211-216
18. Fanizza C, Casciardi S, Avino P, Manigrasso M: Measurements and characterization by Transmission Electron Microscopy of ultrafine particles in the urban air of Rome. *Fresenius Environ Bull* 2010; *19*: 2026-2032
19. Ferin J, Oberdorster G, Penney DP: Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *Am J Respir Cell Mol Biol* 1992; *6*: 535-542
20. Fishwik D, Bradshaw LM, Slater T, Pearce N: Respiratory symptoms, across-shift lung function changes and lifetime exposures of welders in New Zealand. *Scand J Work Environ Health* 1997; *23*: 351-358
21. Golbabei F, Khadem M, Hosseini M, Hassani H, Ghahri A, Divani R, Arefian S: Exposure to metal fumes among confined spaces welders. *Ital J Occup Environ Hyg* 2012; *3*: 196-202
22. Gomes JFP, Albuquerque PCS, Miranda RMM, Vieira MTF: Determination of airborne nanoparticles from welding operations. *J Toxicol Environ Health A* 2012; *75*: 747-755
23. International Agency for Research on cancer (IARC) monograph on the evaluation of carcinogenic risks for humans. 1990. IARC, Lyon, France, vol.49
24. International Commission on Radiological Protection (ICRP): Human respiratory tract model for radiological protection: a report of a task group of the International Commission on Radiological Protection. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1994: 1-482
25. Jenkins NT, Eagar TW: Chemical analysis of welding fume particles. *Welding J* 2005; *June*: 87-93
26. Korczynski RE: Occupational health concerns in the welding industry. *Appl Occup Environ Hyg* 2000; *15*: 936-945
27. Lehnert M, Pesch B, Lotz A, et al: Exposure to inhalable, respirable, and ultrafine particles in welding fume. *Ann Occup Hyg* 2012; *56*: 557-67
28. MacNee W, Li XY, Gilmour, Donaldson K: Systemic effects of PM10. *Inhal Toxicol* 2000; *12*: 233-244
29. Manigrasso M, Avino P, Fanizza C: Ultrafine particles in the urban area of Rome. *Fresenius Environ Bull* 2009; *18*: 1341-1347
30. Manigrasso M, Abballe F, Jack RF, Avino P: Time-resolved measurement of the ionic fraction of atmospheric fine particulate matter. *J Chromatogr Sci* 2010; *48*: 549-552
31. Manigrasso M, Avino P: Fast evolution of urban ultrafine particles: implications for deposition doses in the human respiratory system. *Atmos Env* 2012; *51*: 116-123
32. Manigrasso M, Stabile L, Avino P, Buonanno G: Influence of measurement frequency on the evaluation of short-term dose of sub-micrometric particles during indoor and outdoor generation events. *Atmos Env* 2013, *67*: 130-142
33. Marconi A: Particelle fini, ultrafini e nanoparticelle in ambiente di vita e di lavoro: possibili effetti sanitari e misura dell'esposizione inalatoria. *G Ital Med Lav Erg* 2006; *28*: 258-265
34. Marconi A: Le nanoparticelle. In De Gennaro G, Petraccone S (eds): *Particelle in atmosfera Conosciamole meglio*. Bari: Villaggio Globale, 2009: 53-60
35. Maynard AD, Zimmer AT: Evaluation of grinding aerosols in terms of alveolar dose: the significance of using mass, surface area and number metrics. *Ann Occup Hyg* 2002; *46*: 315-319
36. Oliva G, Perri F, Vernale C, et al: Impact of lachrymal film's alterations and corneal sensibility on fine particle exposure. *Fresenius Environ Bull* 2010; *19*: 2123-2132
37. OSHA Occupational safety and health guideline for welding fumes (1997). <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/weldingfumes/recognition.html>. Ultima consultazione 13 Febbraio 2013
38. Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J: Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am J Respir Crit Care Med* 1997; *155*: 1376-1383
39. Petracca L, Maciullo SG, Grassi M, et al: Spa and cli-

- mate therapy in chronic obstructive pulmonary diseases. *Clin Terapeutica* 2005; *156*: 23-31
40. Pires I, Quintino L, Miranda RM, Gomes JFP: Fume emissions during gas metal arc welding. *Toxicol Environ Chem* 2006; *88*: 385-394
41. Pourtaghi GH, Kakooei H, Salem M, Pourtaghi F, Lahmi MA: Pulmonary effects of occupational exposure to welding fumes. *Aust J Basic Appl Sci* 2009; *3*: 3291-3296
42. Serita F, Kyono H, Seki Y: Pulmonary clearance and lesions in rats after a single inhalation of ultrafine metallic nickel at dose levels comparable to the threshold limit value. *Ind Health* 1999; *37*: 353-363
43. Sińczuk-Walczak H, Jakubowski M, Matczak W: Neurological and neurophysiological examinations of workers occupationally exposed to manganese. *Int J Occup Environ Health* 2001; *14*: 329-337
44. Stabile L, Buonanno G, Avino P, Fuoco FC: Dimensional and chemical characterization of airborne particles in schools: respiratory effects in children. *Aerosol Air Qual Res* 2013; *13*: 887-900
45. Tran CL, Buchanan D, Cullen RT, Searl A, Jones AD, Donaldson K: Inhalation of poorly soluble particles II Influence of particle surface area on inflammation and clearance. *Inhal Toxicol* 2000; *12*: 101-115

RINGRAZIAMENTI: Questo lavoro è stato effettuato nell'ambito del Programma Triennale INAIL P20L09 e P20L01