**Versione gennaio 2018**

# Factsheet

# Lubrorefrigeranti

**Michael Koller**

I lubrorefrigeranti vengono utilizzati nelle lavorazioni con asportazione di truciolo dell'industria metallurgica per raffreddare e lubrificare.
Si tratta di un gruppo di sostanze molto eterogenee, costituite da un olio di base e da diversi additivi. L'olio di base può essere un olio minerale, un olio estere naturale o un olio sintetico. Gli additivi comprendono biocidi, agenti antiruggine, emulsionanti, ecc. L'utilizzo dei lubrorefrigeranti comporta la produzione di sostanze secondarie quali nitrosammine, idrocarburi policiclici aromatici o materiale fine di abrasione dei metalli.
I lubrorefrigeranti possono causare malattie delle vie respiratorie (principalmente irritazioni e asma) e malattie della pelle, che sono di gran lunga le più frequenti (dermatiti da contatto). I casi di malattia devono essere notificati all'assicuratore contro gli infortuni.
Questo factsheet fornisce una panoramica dei diversi tipi di lubrorefrigeranti per poi trattare i più importanti quadri clinici, con un accenno anche ai nuovi valori limite svizzeri.

## 1. Lubrorefrigeranti

I lubrorefrigeranti vengono utilizzati per raffreddare e lubrificare in diversi processi della lavorazione metallurgica. Riducendo l'attrito tra le parti metalliche, il pezzo da lavorare si raffredda e l'usura degli utensili diminuisce. Inoltre, rimuovono i residui di lavorazione, come il materiale fine di abrasione dei metalli. Secondo le stime della Suva, i lavoratori esposti ai lubrorefrigeranti in Svizzera sono circa 150 000.

| | |
|---|---|
| **Italiano** | lubrorefrigeranti, fluidi da taglio, fluidi per la lavorazione dei metalli |
| **Francese** | fluides de coupe<br>fluides d'usinage des métaux<br>lubrifiants réfrigérants |
| **Inglese** | metal working fluid (MWF)<br>metal working coolant<br>cutting fluids<br>cutting fluids |

Tabella 1: denominazioni italiane, francesi e inglesi per lubrorefrigeranti

## 1.1. Componenti dei lubrorefrigeranti

Esistono numerosi lubrorefrigeranti dalle composizioni più disparate. In linea di massima, un lubrorefrigerante è costituito da un olio di base, additivi e sostanze secondarie.

### 1.1.1. Olio di base

L'olio di base può essere un olio minerale, un olio naturale o una sostanza sintetica.

- **Oli minerali**
  Gli oli minerali sono prodotti derivati dalla distillazione sotto vuoto del petrolio grezzo. Secondo il loro grado di raffinazione, l'Unione europea li suddivide in tre gruppi: oli non raffinati o moderatamente raffinati (*unrefined or mildly refined oil*), oli ad alto grado di raffinazione (*highly refined oil*) e altri oli lubrificanti (*other lubricant oil*). Gli oli lubrificanti formano il gruppo più numeroso, costituiti da idrocarburi con più di 15 atomi di carbonio e grado di raffinazione indeterminato e registrati con diversi numeri CAS (DECOS 2010). La maggior parte degli oli minerali non viene utilizzata per la produzione di lubrorefrigeranti, ma nell'industria tessile, della stampa, nel settore agricolo, nell'industria cosmetica e farmaceutica e (in misura minore) come nebbia artificiale nell'industria dell'intrattenimento.
  Un tempo i lubrorefrigeranti erano costituiti soprattutto da oli minerali privi di acqua (ingl. *straight mineral oil, neat oil* o *non-soluble oil*) mentre oggi sono invece perlopiù emulsioni miscelabili in acqua.
- **Oli esteri naturali**
  Si tratta di esteri dell'acido carbonico vegetali, animali o marini. Questi oli esteri sono a bassa evaporazione e biodegradabili, ma invecchiano rapidamente e attaccano le guarnizioni.
- **Oli sintetici**
  Gli oli sintetici comprendono tra gli altri le polialfaolefine, i polialchilbenzeni, i poliglicoli e gli oli esteri sintetici (ad esempio trimetilolpropano). La loro composizione è chiaramente definita, sono puri, hanno un alto punto

di infiammabilità, bassa tendenza all'evaporazione, bassa viscosità e invecchiano lentamente.

### 1.1.2. Additivi

Di solito diversi additivi vengono aggiunti alla sostanza di base per prevenire la proliferazione batterica nei lubrorefrigeranti miscelabili in acqua o per emulsionare le sostanze non miscelabili. La seguente tabella riporta alcuni additivi di uso frequente.

| **Azione dell'additivo** | **Esempi di additivi** |
|---|---|
| Azione antimicrobica | Formaldeidi poco volatili o composti che rilasciano formaldeide quali formoli O (acetali ed emiacetali della formaldeide) o formoli N (aminali ed emiaminali della formaldeide), ad esempio esaidrotriazine, imidazolidine, ossazolidine, morfoline, triazine, tiazoli, isotiazolinoni, fenoli |
| Aumento del potere lubrificante | Oli grassi |
| Protezione contro la corrosione, l'ossidazione e la ruggine | Ammine quali trietanolammina, amminofosfati, solfonati, fosfati e tiofosfati, acidi alchilsuccinici, borati, acidi carbossilici e sali amminici e alcalini di tali acidi, amidi dell'acido carbossilico, nitriti, fenoli, zinco |
| Riduzione dell'usura | Arilfosfati, alchilditiofosfati |
| Regolazione del pH | Etanolammine |
| Riduzione della formazione di nebbia e schiuma | Poliisobuteni, poliorganosilossani |
| Migliore adesività | Polimetacrilati, saponi di alluminio fortemente polimerizzati, acidi grassi insaturi |
| Migliore indice di viscosità | Polimetacrilati, poliisobuteni |
| Prevenzione di grippaggi in condizioni di alta pressione | Composti organici clorurati, solforati o fosforici quali esteri dell'acido ditiofosforico, alchilditiofosfato di zinco, cloroparaffine |
| Emulsionanti, detergenti, solubilizzanti | Solfonati di petrolio, saponi alcalini, saponi amminici, tensioattivi, sali di acido naftenico, etere poliglicolico di alcol grasso, fenati, salicilati, solfonati e alcolati metallici |
| Coloranti e sostanze aromatiche | |

Tabella 2: esempi di additivi (BIA 1982; DGUV 2009; INRS 2005)

### 1.1.3. Sostanze secondarie

Durante l'utilizzo di un lubrorefrigerante, si accumulano altri agenti, chiamati «sostanze secondarie». Possono essere, ad esempio, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), nitrosammine, scheggiature e polveri metalliche, detergenti, solventi o vernici, colori, ecc.

- Gli **IPA** si formano dal petrolio grezzo durante la produzione degli oli minerali e durante l'uso dei lubrorefrigeranti per effetto delle temperature elevate (fino a 700 °C). Gli IPA possono essere cancerogeni (vedi anche cap. 2.3.). Negli oli minerali ad alto grado di raffinazione e non riciclati oggi comunemente utilizzati, gli IPA non sono quasi più presenti in concentrazioni rilevanti.
- Nei lubrorefrigeranti miscelabili in acqua possono proliferare diversi **microbi** come funghi (del genere Candida o Fusarium) e batteri (Pseudomonas, Legionella, micobatteri) (INRS 2008). Alcuni di questi batteri possono causare la cosiddetta alveolite allergica estrinseca (AAE) nonché formare endotossine nocive o gas sulfurei maleodoranti.
- Inoltre, i batteri riducono i nitrati presenti nei lubrorefrigeranti in nitriti. In combinazione con le ammine secondarie presenti nei lubrorefrigeranti, i nitriti formano le **nitrosammine**, alcune delle quali sono cancerogene (vedi cap. 2.3.).

## 1.2. Classificazione in lubrorefrigeranti miscelabili e non miscelabili in acqua

Esistono diversi metodi di classificazione dei lubrorefrigeranti; ad esempio si possono suddividere in lubrorefrigeranti a base di oli minerali e lubrorefrigeranti sintetici o ancora in miscelabili e non miscelabili in acqua. Nei paesi di lingua tedesca, una delle classificazioni ricorrenti è la seguente:

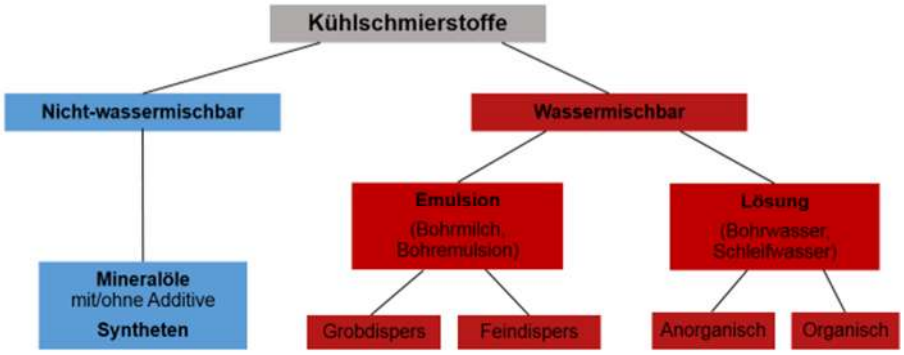


Figura 1: classificazione dei lubrorefrigeranti [adattato secondo il sito schleifoel.de]

### 1.2.1. Lubrorefrigeranti non miscelabili in acqua

| | |
|---|---|
| **Italiano** | olio da perforazione<br>olio da rettifica<br>olio lubrificante<br>olio per laminazione |
| **Francese** | fluides non-aqueux<br>huiles entières<br>hydrocarbures de synthèse (rare) |
| **Inglese** | straight oil<br>neat oil<br>non-soluble oil |

Tabella 3: denominazioni italiane, francesi e inglesi per lubrorefrigeranti non miscelabili in acqua

I lubrorefrigeranti non miscelabili in acqua vengono utilizzati principalmente come lubrificanti (ingl. *lubricants*). Si tratta soprattutto di oli minerali o altri oli, oggi generalmente utilizzati insieme ad additivi che possono costituire fino al 40% di un lubrorefrigerante. Non vengono diluiti con acqua (INRS 2008)(NIOSH 1998b; OSHA 1999)(DECOS 2010).

### 1.2.2. Lubrorefrigeranti miscelabili in acqua

I lubrorefrigeranti miscelabili in acqua vengono utilizzati principalmente come liquidi di raffreddamento (ingl. *coolants*). Si distinguono in macroemulsioni, microemusioni e soluzioni sintetiche.

*Macroemulsioni*
Si tratta di emulsioni olio-in-acqua con il 30–85% di olio di base, stabilizzate tramite emulsionanti. La percentuale di acqua è variabile e l'aspetto è lattescente (DECOS 2010)(INRS 2008).

| | |
|---|---|
| **Italiano** | macroemulsioni, oli solubili, lubrorefrigeranti miscelabili in acqua |
| **Francese** | émulsions<br>huiles solubles<br>lubrifiants (réfrigérants) miscibles à l'eau |
| **Inglese** | soluble oil or emulsifiable oil metal working fluids |

Tabella 4: denominazioni italiane, francesi e inglesi per macroemulsioni miscelabili in acqua

*Microemulsioni*
Si tratta di emulsioni contenenti il 5–20% di olio di base, diversi emulsionanti e sostanze di sintesi in acqua. L'aspetto è opalescente. (DECOS 2010) (INRS 2008)

| | |
|---|---|
| **Italiano** | microemulsioni, lubrorefrigeranti semi-sintetici, fluidi semi-sintetici |
| **Francese** | microémulsions<br>lubrifiants (réfrigérants) semi-synthétiques<br>fluides semi-synthétiques |
| **Inglese** | semisynthetic fluids |

Tabella 5: denominazioni italiane, francesi e inglesi per microemulsioni miscelabili in acqua

*Soluzioni sintetiche*
Con questo termine si indicano soluzioni acquose non contenenti oli di base. Queste soluzioni sono costituite al 70-95% di additivi di sintesi. Il loro aspetto è trasparente.

| | |
|---|---|
| **Italiano** | lubrorefrigeranti sintetici, fluidi sintetici |
| **Francese** | lubrifiants (réfrigérants) synthétiques<br>fluides synthétiques[1]<br>solutions vraies |
| **Inglese** | synthetic fluids[2] |

Tabella 6: denominazioni italiane, francesi e inglesi per soluzioni sintetiche miscelabili in acqua

## 1.3. Prelievo e analisi di lubrorefrigeranti nell'aria

In corso di lavorazione si formano sia aerosol (nebbia; ted. *Nebel;* ingl. *mist;* franc. *brouillard d'huile*) sia vapori di lubrorefrigeranti (gas; ted. *Gas;* ingl. *vapour;* franc. *vapeurs*).

### 1.3.1. Aerosol

Gli aerosol sono sospensioni di particelle fini nell'aria. In caso di «nebbie» si tratta di gocce. La molatura e la tornitura producono grandi particelle, la fresatura particelle più piccole (Piacitelli et al. 2001). Durante le lavorazioni ad alta velocità nonché con l'utilizzo di lubrorefrigeranti non miscelabili in acqua, la formazione di aerosol è maggiore rispetto alle basse velocità e all'uso di lubrorefrigeranti miscelati in acqua. Si deve tenere conto del fatto che gli aerosol non contengono solo la

[1] A differenza dei «*fluides synthétiques*», il termine «*huiles synthétiques*» si riferisce ai lubrorefrigeranti non miscelabili in acqua (*huiles entières*) fabbricati con oli sintetici
[2] I «*syntethic oils*» sono invece lubrorefrigeranti non miscelabili in acqua (*straight oils*) fabbricati con oli sintetici

sostanza di base, ma anche additivi e impurità. Tutti i costituenti degli aerosol possono avere effetti indesiderati sulla pelle e nei polmoni. Le particelle di aerosol di piccole dimensioni (frazione alveolare, diametro aerodinamico <5 µm) penetrano nelle parti più basse dei polmoni (Cohen and White 2006) mentre quelle più grandi causano soprattutto irritazioni alle vie respiratorie superiori e agli occhi e producono disturbi olfattivi. Oltre a questi costituenti, anche l'osmolalità influisce sull'effetto tossico.
La norma europea EN 481 distingue *(481 1993)* quattro frazioni di aerosol:

- **Frazione totale**
  tutte le particelle aerotrasportate in un determinato volume d'aria
- **Frazione inalabile (= *inhalable* = *inspirable fraction)***
  tutte le particelle che possono essere inalate attraverso il naso e la bocca
- **Frazione toracica**
  tutte le particelle che penetrano oltre la laringe
- **Frazione alveolare (= *respirable fraction)***
  tutte le particelle che penetrano fino nelle vie respiratorie non ciliate

La frazione più associata agli effetti dei lubrorefrigeranti sulla salute è quella inalabile. Il nuovo valore limite d'esposizione per gli aerosol applicabile in Svizzera si riferisce quindi a questa frazione. Tuttavia, in molti studi si utilizza ancora la frazione totale solitamente misurata in passato e alcuni comitati incaricati di fissare i valori limite si orientano ancora su questo valore. Negli Stati Uniti il limite consigliato dal NIOSH è basato sulla frazione toracica.
Per confrontare i risultati degli studi e i valori limite riferiti a diverse frazioni di aerosol, è necessario convertire queste frazioni, il che non è così facile. Diversi autori e comitati hanno definito dei fattori di conversione che si possono utilizzare a titolo indicativo e con le dovute riserve(DECOS 2010)(DECOS 2010; Hallock et al. 1994; Lillienberg et al. 2008; Park 2012; Verma et al. 2006; Werner et al. 1996; Wilsey et al. 1996; Woskie et al. 1994; Woskie et al. 2003)(Verma 2007).
Occorre tenere presente che la frazione di aerosol «totale» misurata non coincide con la frazione di aerosol «totale» della norma EN 481 sopra indicata. La frazione di aerosol «totale» misurata in realtà è inferiore alla frazione «inalabile». È un dato paradossale a prima vista, dovuto al fatto che la frazione «totale» misurata fa riferimento a un metodo di misura (ad esempio al metodo 5524 del NIOSH) e non alla definizione della norma EN 481 (Verma et al. 2006).

### 1.3.2. Vapori

Si chiama vapore la fase gassosa di una sostanza liquida che si trova sopra la fase liquida. I vapori prodotti dai lubrorefrigeranti si formano principalmente in presenza di oli con basso punto di ebollizione, bassa viscosità, alte temperature e debole saturazione dell'aria.

Nel valutare le misurazioni degli aerosol si deve tenere conto del fatto che gli aerosol presenti sul filtro evaporano durante la misurazione (effetto *blow-off*) (Verma et al. 2006). La concentrazione di aerosol misurata risulta così erroneamente bassa (Raynor et al. 2000; Simpson 2003). Volendo determinare la quantità totale di lubrorefrigerante, occorre separare e analizzare anche il vapore che si forma in una cartuccia a valle. L'entità dell'evaporazione dipende tra l'altro dai seguenti parametri (Galea et al. 2012; Raynor et al. 2000; Steinsvag et al. 2006):

- Volatilità (cioè punto di ebollizione o punto di infiammabilità) del lubrorefrigerante
- Viscosità
- Portata volumetrica durante la misurazione
- Temperatura
- Concentrazione della nebbia (grado di saturazione dell'aria)
- Durata della misurazione e della conservazione
- Filtro/filtri (?)

Uno studio dell'IST di Losanna del 2009 ha dimostrato che gli aerosol di un olio leggero a basso punto di infiammabilità evaporano completamente dal filtro durante una misurazione di quattro ore (Khanh Huynh 2009)! Occorre consuiderare che gli aerosol possono evaporare dal filtro non solo durante la misurazione, ma anche durante la conservazione in attesa dell'analisi in laboratorio. Più bassa è la temperatura durante la conservazione, minore sarà l'evaporazione (Verma et al. 2006) (Simpson 2003). Di conseguenza, durante le misurazioni, la Suva conserva i campioni chiusi sempre in frigorifero, separa i lubrorefrigeranti dal filtro e dalla resina il prima possibile dopo il prelievo e conserva gli estratti chiusi in frigorifero fino all'analisi. Uno studio interno della Suva ha dimostrato che l'evaporazione è minima in queste i condizioni; i quozienti di concentrazione vapore/(vapore+nebbia) di diversi campioni non hanno mostrato infatti nessuna dipendenza evidente dalla durata della conservazione (Koller 2014).
Per i motivi di cui sopra, i valori limite basati sugli aerosol sono probabilmente troppo bassi. Tuttavia, ciò vale per tutti gli studi e le misurazioni e nella maggior parte dei casi non viene applicato un fattore di correzione, per cui, con la debita cautela, i risultati sono confrontabili.

### 1.3.3. Metodologia di misura della Suva

Le misurazioni della Suva tengono conto sia degli aerosol che dei vapori. Gli aerosol (frazione inalabile) vengono raccolti su un filtro in fibra di vetro e il vapore su una resina assorbente XAD-2 inserita in una cartuccia a valle. Il metodo della Suva illustrato nella tabella 8 (derivato dalla BGIA) si applica ai lubrorefrigeranti misce-

labili e non miscelabili in acqua con punto di infiammabilità >100 °C (i lubrorefrigeranti molto volatili vengono misurati e analizzati alla stessa maniera dei solventi).

| | |
|---|---|
| 1. Raccolta degli aerosol | Filtro in fibra di vetro |
| 2. Raccolta dei vapori | Resina XAD-2 |
| 3. Estrazione o desorbimento del lubrorefrigerante | $C_2Cl_4$[3] |
| 4. Eliminazione del solvente di desorbimento e di altri solventi | Evaporazione di $C_2Cl_4$ e solventi molto volatili, se rilevato dalla gascromatografia |
| 5. Misurazione | Infrarossi (dopo il filtraggio) |

Tabella 7: metodo di analisi dei lubrorefrigeranti della Suva

Il metodo della Suva consente di misurare sia gli aerosol che i vapori. In linea di massima l'evaporazione non causa interazioni con altri composti organici molto volatili (COV). L'inconveniente del metodo Suva è la separazione non ottimale tra solventi con componenti mediamente volatili e lubrorefrigeranti contenenti frazioni molto volatili.

# 2. Malattie legate ai lubrorefrigeranti

## 2.1. Malattie cutanee

Le patologie più ricorrenti legate ai lubrorefrigeranti sono quelle cutanee e sono causate generalmente dal contatto diretto. Secondo uno studio finlandese circa 1,6 lavoratori su 1000 l'anno soffre di malattie della pelle (Suuronen et al. 2007). Nel 2012, la Suva ha rilevato 105 malattie cutanee correlate ai lubrorefrigeranti, pari al 19% di tutte le malattie della pelle riconosciute.
La patologia cutanea più frequente imputabile ai lubrorefrigeranti è la **dermatite da contatto** irritativa (sin.: eczema da contatto subtossico-cumulativo, eczema da contatto tossico-degenerativo), che rappresenta il 60% circa dei casi di malattie della pelle riconosciuti dalla Suva. La seconda malattia cutanea più diffusa è la dermatite da contatto allergica, con il 30% dei casi riconosciuti dalla Suva. Secondo lo studio finlandese sopra menzionato, i biocidi sono la causa più frequente di dermatiti da contatto nell'industria metallurgica con un terzo dei casi (Suuronen et al. 2007).
La dermatite da contatto irritativa insorge principalmente in seguito a contatti ripetuti con lubrorefrigeranti basici miscelabili in acqua o additivi. La disidratazione e la diminuzione dei lipidi epidermici provocano irritazioni. Inoltre, la pelle può essere già stata lesa da particelle metalliche, da lavaggi abbondanti con detergenti

[3] $C_2Cl_4$ è utilizzato come mezzo di desorbimento perché non presenta legami C-H e non interferisce quindi con l'analisi a raggi infrarossi.

e sfregamenti nonché a causa dell'ambiente umido. In due terzi dei casi le parti del corpo maggiormente colpite sono le mani (soprattutto il dorso delle mani), in un terzo gli avambracci e raramente altre parti del corpo (trasmissione per via aerea, abiti contaminati). Le dermatiti allergiche sono più rare e sono causate principalmente dai biocidi (in particolare formaldeide, isotiazolinone, butilcarbammato), emulsionanti (ad esempio etanolammine, colofonia) e metalli (Suuronen et al. 2007). Spesso, però, l'effetto indesiderato non è imputabile a un componente specifico del lubrorefrigerante.
Gli oli minerali puri sono solo leggermente irritanti per la pelle, presentano un debole effetto sensibilizzante e difficilmente penetrano nella cute, se questa è integra. Possono però causare **acne oleosa** (follicolite)**, granulomi** (in seguito a inoculazione intradermica accidentale)**, melanosi** (in caso di simultanea irritazione ed esposizione ai raggi UV) e **cheratosi** (Alomar 1994; DECOS 2010; NIOSH 1998a).
In casi rari tra i lavoratori che utilizzano lubrorefrigeranti si osservano ipopigmentazioni delle estremità affini alla vitiligine (**leucoderma**); si tratta di modificazioni riconducibili ai fenoli utilizzati come antiossidanti in questi prodotti.
Le patologie tumorali correlate ai lubrorefrigeranti sono il **carcinoma spinocellulare** e il **melanoma maligno**. I carcinomi spinocellulari insorgevano un tempo a causa degli IPA presenti negli oli minerali poco raffinati.

## 2.2. Malattie delle vie respiratorie

Le malattie delle vie respiratorie sono molto meno frequenti di quelle cutanee (DGUV 2009). Negli ultimi dieci anni, la Suva ha riconosciuto in Svizzera circa 9 casi l'anno come malattie professionali.
Le malattie delle vie respiratorie sono riconducibili principalmente agli aerosol (nebbie). Sebbene i vapori siano generalmente presenti in concentrazioni maggiori delle nebbie, sembrano però essere meno tossici e meglio tollerati anche a concentrazioni molto alte (Simpson et al. 2000)Concawe 1981). Ciò si spiega con il fatto che la maggior parte dei vapori, dopo l'inalazione, viene nuovamente espulsa, mentre gli aerosol si depositano nei polmoni sotto forma di gocce. Inoltre, gli additivi e le sostanze secondarie sono presenti soprattutto nelle nebbie più che nei vapori. Per questo motivo la maggior parte dei valori limite internazionali è riferita alle nebbie. Spesso non è possibile identificare quale tra i numerosi componenti di un lubrorefrigerante sia quello tossico per le vie respiratorie (DECOS 2010; NIOSH 1998a), ma in ogni caso la percentuale di olio minerale di un composto lubrorefrigerante è secondaria sotto questo aspetto.
Le malattie delle vie respiratorie correlate ai lubrorefrigeranti sono le seguenti:

- **Tosse e ipersecrezione**, che si manifestano soprattutto in caso di esposizione ai lubrorefrigeranti sintetici e semi-sintetici.

- **Asma,** può manifestarsi con tutti i tipi di lubrorefrigeranti, per quanto il rischio sia decisamente maggiore con i lubrorefrigeranti miscelati in acqua o sintetici rispetto a quelli non miscelabili in acqua (Robertson et al. 2007).
- Tutti i lubrorefrigeranti possono provocare sintomi respiratori cronici come **irritazioni delle vie respiratorie, bronchiti** o **ridotta capacità polmonare** (NIOSH 1998a). I lubrorefrigeranti miscelati in acqua sono i principali responsabili delle irritazioni (AGS 2003). Non è ancora chiaro se l'esposizione ai lubrorefrigeranti possa causare alterazioni polmonari croniche, ad esempio una BPCO; non esiste attualmente uno studio su misurazioni quantitative di esposizione ai lubrorefrigeranti e sviluppo di una BPCO (Picciotto et al. 2014).
- Le **alveoliti allergiche estrinseche** (AAE) (ingl. *hypersensitivity pneumonitis*) si manifestano in caso di esposizione a determinati batteri (e funghi), che possono proliferare nei lubrorefrigeranti miscelabili in acqua, ad esempio i micobatteri (Mycobacterium chelonae o Mycobacterium immunogenum), Pseudomonas, Legionelle, Acinetobacter, Fusarium o Candida (DECOS 2010; INRS 2008). Per prevenire la proliferazione di questi germi patogeni nei lubrorefrigeranti, si aggiungono biocidi che però, in determinate condizioni, possono causare a loro volta irritazioni o allergie respiratorie o cutanee. I batteri sensibili al biocida possono anche essere soppiantati da batteri resistenti, i quali possono provocare una AAE.
- Gli oli minerali non sono molto tossici. In caso di concentrazioni molto alte (non più in uso nell'industria metallurgica) possono provocare **polmoniti lipidiche, granulomi polmonari** o **fibrosi polmonari**. Nei polmoni gli oli minerali vengono fagocitati da macrofagi (*foamy macrophages*), i quali migrano quindi nei vasi linfatici e nei linfonodi del mediastino, rilasciando tali oli nella milza e nel tessuto adiposo.

## 2.3. Patologie tumorali

### 2.3.1. Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

L'utilizzo di un olio minerale ad alte temperature (fino a 700 °C) può comportare la produzione di IPA come sostanze secondarie. Fino alla metà degli anni Settanta molti oli minerali contenevano gli IPA fin dalla loro fabbricazione, perché allora erano poco raffinati. Oggi, invece, di solito sono altamente raffinati e, a meno che non siano riciclati, non contengono più concentrazioni critiche di IPA (Dalbey and Biles 2003).
Gli IPA causano il cancro della pelle (descritto per la prima volta nel 1775 da Sir Percival Pott, analizzando lo scroto degli spazzacamini), della vescica e di altri organi. Gli oli minerali non raffinati o poco raffinati contenenti IPA vengono perciò classificati come cancerogeni accertati per l'uomo dal Regolamento CLP e dallo IARC. Per gli oli minerali altamente raffinati non esistono indicazioni chiare riguardo a un potenziale effetto cancerogeno o genotossico (DECOS 2010). Lo IARC

li classifica nella categoria 3 degli agenti cancerogeni (non classificabili come cancerogeni per l'uomo).
L'estratto DMSO (dimetilsolfossido) può essere utilizzato come marcatore surrogato (marcatore sostitutivo) per determinare la concentrazione di IPA. Nell'Unione europea gli oli minerali con frazione DMSO superiore al 3% vengono classificati nella categoria 1B degli agenti cancerogeni (sostanze di cui si presumono effetti cancerogeni per l'uomo), mentre quelli la cui frazione di DMSO è inferiore al 3% non vengono classificati.

### 2.3.2. Nitrosammine

Nei lubrorefrigeranti possono essere presenti ammine secondarie, come le dietilammine o morfoline, e sostanze nitrosanti, come i nitriti, la cui reazione può produrre le nitrosammine. I nitriti si formano nei lubrorefrigeranti miscelabili in acqua per riduzione batterica dei nitrati. Diverse nitrosammine sono cancerogene, ad esempio la nitrosodietilammina (NDEA) e la nitrosodimetilammina (NDMA), che nell'elenco dei valori limite svizzeri rientrano nella categoria degli agenti cancerogeni 1B (sostanze probabilmente cancerogene per l'uomo) e per lo IARC nel gruppo 2A (probabili carcinogeni per l'uomo).
Per prevenire la formazione di nitrosammine, conviene utilizzare, se possibile, lubrorefrigeranti privi di ammine secondarie. Inoltre, occorre valutare l'impiego di inibitori della nitrosazione, dal momento che, in corso di lavorazione, si possono formare ammine nitrosabili.

### 2.3.3. Metalli

Ulteriori sostanze cancerogene sono gli ossidi di nichel e altri **metalli cancerogeni** che possono mescolarsi ai lubrorefrigeranti e causare ad esempio il cancro del polmone.

### 2.4. Ulteriori malattie e pericoli

- Infezioni di piaghe a seguito di colonizzazione batterica in lubrorefrigeranti miscelati in acqua (DGUV 2009)
- Maggiore rischio di caduta a causa della formazione di pellicole di lubrorefrigerante sul pavimento
- Formazione di composti esplosivi
- Esposizione ad altre sostanze tossiche quali formaldeide, N-nitroso-ossazolidina, alcanolammine primarie

## 3. Prevenzione

### 3.1. Misure di igiene del lavoro

Le misure di igiene del lavoro sono improntate al **principio STOP**:

1. **S**ostituzione
2. **T**ecnica (contenimento, aspirazione alla fonte, aerazione, compartimentazione ecc.)
3. **O**rganizzazione (istruzione e informazione dei collaboratori, regole per l'utilizzo di lubrorefrigeranti, ecc.)
4. Protezione **p**ersonale (dispositivi di protezione individuale DPI)

Nella tabella in basso sono riportate alcune regole generali per l'utilizzo dei lubrorefrigeranti e dei sistemi di ricircolo:

| **Parametro di misurazione** | **Significato/procedimento** |
|---|---|
| Aspetto | Sostanze estranee visibili (fango/oli estranei) |
| Odore | Diverse impurità |
| Rottura | Concentrazione, contaminazione microbica |
| pH (6,5 - 10; spesso tra 8 e 9) | Contaminazione microbica (provoca un abbassamento del pH) |
| Durezza dell'acqua dH° | dH° alto: problemi di stabilità<br>dH° basso: formazione di schiuma |
| Test della schiuma | Agitare per 30 secondi. Il test è superato se la schiuma sparisce entro 15 secondi. |
| Numero di germi | Se necessario, aggiunta di biocida e sterilizzazione a raggi UV |
| Germe principale | Proliferazione di un germe non patogeno |
| Concentrazione di nitriti | In Germania: <20 mg/l |

| | |
|---|---|
| | Utilizzare un inibitore della nitrosazione<br>Acquistare lubrorefrigeranti privi di nitrati o non aggiungere nitrati |

Tabella 8: fattori di cui tenere conto per il controllo e la conservazione dei lubrorefrigeranti

Considerato che la presente pubblicazione tratta principalmente aspetti di medicina del lavoro, per le misure di igiene del lavoro si rimanda alla letteratura scientifica, ad esempio la lista di controllo della Suva 67056 «Lubrificanti e lubrorefrigeranti», la lista di controllo della Suva 67035 nonché l'opuscolo 44074 «La protezione della pelle sul lavoro»; inoltre, il sito Internet tedesco www.kuehlschmierstoffe.de, la pubblicazione BGR/GUV-R 143 «Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen» della DGUV o l'elenco delle sostanze regolarmente aggiornato secondo DIN 51385 dell'associazione tedesca Verband Schmierstoff-Industrie (VSI).

### 3.2. Misure di medicina del lavoro

Per i lubrorefrigeranti, la Suva non propone veri e propri **programmi di prevenzione di medicina del lavoro**, ma ne esistono altri per diversi metalli o per aziende industriali in generale. Le imprese che utilizzano i lubrorefrigeranti possono essere vincolate a questi programmi della Suva, se ritenuto necessario. Il programma deve essere scelto in base alla valutazione del rischio (effettuata ad esempio da uno specialista MSSL). È anche possibile predisporre il monitoraggio biologico di una sostanza, che però non è sempre facile da definire a causa dell'eterogeneità dei lubrorefrigeranti. Si possono trovare proposte di esami preventivi nell'ambito della medicina del lavoro presso il NIOSH, l'OSHA e la DGUV.

## 4. Valori MAC per i lubrorefrigeranti

Per valutare l'efficacia delle misure di igiene e medicina del lavoro, si possono utilizzare i valori MAC per i lubrorefrigeranti e i loro singoli componenti. Dal 2016, in Svizzera sono stati definiti tre nuovi valori limite per i lubrorefrigeranti: uno per gli oli minerali puri e due per i lubrorefrigeranti in generale:

| | |
|---|---|
| **Oli minerali puri altamente raffinati** | 5 mg di aerosol/$m^3$ (i) |
| **Lubrorefrigeranti in generale (incl. additivi)** | 1 mg di aerosol/$m^3$ (i) |
| | 10 mg (aerosol + vapore)/$m^3$ |

Tabella 9: valori limite svizzeri sul posto di lavoro per gli oli minerali e i lubrorefrigeranti. i, frazione inalabile.

Indicazioni dettagliate sulla definizione dei nuovi valori limite si trovano in (Koller 2014); i punti più rilevanti delle motivazioni sono sintetizzati qui di seguito.

## 4.1. Riguardo al valore limite per gli oli minerali

Gli oli minerali puri altamente raffinati (senza additivi) non vengono quasi più utilizzati come lubrorefrigeranti. Tuttavia è opportuno definire un valore limite perché gli oli minerali vengono utilizzati in altri settori, ad esempio nell'industria cosmetica, dell'intrattenimento o in quella aeronautica (per simulare il fumo nei corsi di addestramento). Il valore limite per la Svizzera è basato su diversi studi sperimentali sugli animali e sulle valutazioni di comitati esteri (in particolare lo SCOEL e l'ACGIH).
Gli oli minerali puri altamente raffinati non sono cancerogeni, ma il loro utilizzo può comportare la produzione di sostanze cancerogene. Sono stati perciò classificati nella categoria degli agenti cancerogeni C2 (attenzione: nuova etichettatura secondo il Regolamento CLP). Altre notazioni non sono previste poiché gli oli minerali non sono sensibilizzanti, non vengono assorbiti dalla pelle in quantità rilevanti e non sono tossici per la riproduzione.

## 4.2. Riguardo al valore limite per i lubrorefrigeranti in generale

È molto difficile definire dei valori limite per i lubrorefrigeranti in generale (inclusi gli additivi) perché sono miscele molto eterogenee dalle composizioni più svariate. Inoltre, vi sono differenze a livello dei metodi di misura (aerosol o vapore, diverse frazioni di aerosol), dei metodi di analisi (gravimetria, spettroscopia, con e senza fasi di estrazione), dei principi su cui sono basati gli studi, dell'incidenza attribuita ai fattori confondenti (ad esempio il tabagismo) o della definizione diagnostica (ad esempio dell'asma). Non è dunque possibile definire un unico valore limite per la protezione della salute applicabile a tutti i lubrorefrigeranti e ai loro additivi. Tuttavia, è importante che l'igienista del lavoro e anche l'azienda abbiano un'idea di come classificare un'esposizione.
Il nuovo valore limite svizzero per i lubrorefrigeranti fa principalmente riferimento a uno studio interno della Suva sull'esposizione ai lubrorefrigeranti e sulla frequenza delle malattie professionali correlate a questi prodotti (Koller 2014). La definizione del valore limite tiene conto specialmente delle malattie delle vie respiratorie non allergiche poiché le malattie respiratorie allergiche e le patologie di altri organi come la pelle non evidenziano relazioni dose-effetto o queste non sono così evidenti. Tali malattie respiratorie dipendono soprattutto dalla concentrazione degli aerosol di lubrorefrigerante, meno dalla concentrazione dei loro vapori. I risultati sono stati confrontati con studi più recenti e con le motivazioni dei valori limite per i lubrorefrigeranti di comitati internazionali (in particolare NIOSH e DECOS).
Sono stati definiti due valori limite, di cui uno riferito alla concentrazione di aerosol, l'altro alla concentrazione totale.

### 4.2.1. Valore limite per la concentrazione di aerosol

Il valore limite per la **concentrazione di aerosol** dei lubrorefrigeranti è di 1 mg/m$^3$ (i). Tale valore si attesta intorno al 90 percentile delle concentrazioni di lubrorefrigerante misurate dalla Suva negli ultimi 10 anni. In questo periodo si sono manifestati rarissimi casi di malattie non respiratorie irreversibili (tenere conto delle mancate segnalazioni e dell'assenza di cure a lungo termine dei pazienti). Questa osservazione deve essere messa in relazione con il gran numero di lavoratori (circa 150 000) che entrano in contatto con i lubrorefrigeranti. Inoltre, il valore di 1 mg/m$^3$ (i) non si discosta sostanzialmente dalla maggior parte dei valori limite internazionali per i lubrorefrigeranti né dalle concentrazioni al di sotto delle quali non si sono prodotti gravi effetti indesiderati nella maggior parte degli studi. Gli studi o i valori limite internazionali si riferiscono tuttavia a frazioni di aerosol differenti (inalabile, toracica, totale) e devono essere convertiti nella frazione di aerosol inalabile comunemente utilizzata in Svizzera, con conseguenti inesattezze (vedi tabella 7). Da alcuni studi più recenti emerge inoltre che si possono manifestare leggeri effetti indesiderati anche al di sotto di 1 mg/m$^3$ (i).

### 4.2.2. Valore limite per la concentrazione totale

Il nuovo valore limite della concentrazione totale è di 10 mg/m$^3$. Per quanto ci risulta, attualmente solo in Svizzera e in Austria esistono valori limite della concentrazione totale per i lubrorefrigeranti. Inoltre, nessuno studio mette in evidenza una relazione dose-effetto con riferimento alla concentrazione totale. Tuttavia, si è ritenuto opportuno definire un valore limite della concentrazione totale perché si tratta di un valore storicamente misurato in Svizzera e anche perché l'esperienza insegna che la visibilità nei capannoni industriali e la formazione di pellicole sul pavimento sono correlate alla concentrazione totale. Come base per il nuovo valore limite, si è considerato il 90 percentile delle misurazioni degli ultimi 10 anni, che corrisponde al valore arrotondato di 10 mg/m$^3$. Si tratta di un valore puramente tecnico, non correlato ad aspetti legati alla salute. Corrisponde al precedente valore totale della DFG (non più usato), alla metà del valore totale austriaco ed è inferiore al 90 percentile di 17 mg/m$^3$ di uno studio tedesco del 2006 (Breuer 2006).

### 4.2.3. Riguardo alle notazioni

Dal momento che i lubrorefrigeranti sono miscele estremamente eterogenee, non è possibile classificarli in una categoria di agenti cancerogeni. Ma poiché il loro utilizzo può comportare la produzione di sostanze secondarie cancerogene, sono stati classificati nella categoria degli agenti cancerogeni C2 (nuova etichettatura secondo il Regolamento CLP). È stata assegnata anche la notazione S a causa del rischio di sensibilizzazione dovuto agli additivi (biocidi, ecc.). Normalmente, i lubrorefrigeranti non vengono assorbiti dalla pelle in quantità significative né presentano in genere caratteristiche tossiche per la riproduzione. Se alcune sostanze contenute nei lubrorefrigeranti sono corredate di notazioni o valori limite, naturalmente occorre rispettarli.

# 5. Sintesi degli aspetti più importanti per l'uso pratico

- I lubrorefrigeranti sono un gruppo eterogeneo di sostanze formate da diversi costituenti: un olio di base associato a diversi additivi, quali biocidi, agenti antiruggine, emulsionanti, ecc., oltre a sostanze secondarie come nitrosammine, IPA o materiale fine di abrasione dei metalli, che possono formarsi solo con l'utilizzo dei lubrorefrigeranti.
- Le principali patologie causate dai lubrorefrigeranti sono quelle cutanee, in particolare la dermatite da contatto.
- Le malattie delle vie respiratorie sono molto meno frequenti. Si tratta soprattutto di irritazioni e asma, ma va considerata anche l'alveolite allergica estrinseca.
- Grazie all'utilizzo di oli minerali puri altamente raffinati, è difficile che si manifestino patologie tumorali, se i lubrorefrigeranti sono utilizzati in modo conforme e non si generano sostanze secondarie cancerogene.
- La corretta applicazione delle misure di igiene e di medicina del lavoro può contribuire a ridurre l'insorgenza dei disturbi.
- Se si manifestano malattie della pelle o respiratorie in persone che entrano in contatto con i lubrorefrigeranti, nella diagnosi differenziale si deve considerare anche un'eventuale malattia professionale. Oltre all'anamnesi (compresa un'accurata anamnesi lavorativa) e all'esame, occorre considerare anche una visita del posto di lavoro. In caso di sospetta malattia professionale, il caso deve essere notificato all'assicurazione infortuni competente.

# Glossario

| | |
|---|---|
| ACGIH | American Conference of Governmental Industrial Hygienists |
| AGS | Ausschuss für Gefahrstoffe |
| MSSL | Medici del lavoro e altri specialisti della sicurezza sul lavoro |
| BGIA | Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz |
| CLP | Classification, Labelling and Packaging |
| BPCO | Broncopneumopatia cronica ostruttiva |
| DECOS | Dutch Expert Committee on Occupational Safety |
| DGUV | Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung |
| DMSO | Dimetilsolfossido |
| AAE | Alveolite allergica estrinseca |
| IARC | International Agency for Research on Cancer |
| INRS | Institut National de Recherche et de Sécurité |
| IST | Institut Universitaire Romand de Santé au Travail |
| | |
| MAC | Massima concentrazione ammissibile sul posto di lavoro |
| NDEA | Nitrosodietilammina |
| NDMA | Nitrosodimetilammina |
| NIOSH | National Institute for Occupational Safety and Health |
| OSHA | Occcupational Safety and Health Administration |
| IPA | Idrocarburi policiclici aromatici |
| DPI | Dispositivi di protezione individuale |
| SCOEL | Scientific Committee on Occupational Exposure Limits |
| COV | Composti organici volatili |
| VSI | Associazione dell'industria svizzera dei lubrificanti |

# Bibliografia

481 E (1993) Workplace atmospheres - Size fraction definitions for measurement of airborne particles. The European Standard EN 481.,

AGS (2003) TRGS 901-72. Luftgrenzwerte für komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische. BArbBl.

Alomar A (1994) Occupational Skin Disease from Cutting Fluids. Occup Dermatoses 12(3):537-546

BIA (1982) Die Beurteilung von Mineralölkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz. Mineralöle als Kühlschmierstoffe, vol 3. Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit

Breuer GG, N.; von Hahn, N.; Range, D. (2006) Kühlschmierstoffe und sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische in Arbeitsbereichen. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 66(10):399-405

Cohen H, White EM (2006) Metalworking fluid mist occupational exposure limits: a discussion of alternative methods. Journal of occupational and environmental hygiene 3(9):501-7 doi:10.1080/15459620600867872

Concawe (1981) Guidelines for the determination of atmospheric concentrations of oil mists. Concawe, Den Haag

Dalbey WE, Biles RW (2003) Respiratory toxicology of mineral oils in laboratory animals. Applied occupational and environmental hygiene 18(11):921-9 doi:10.1080/10473220390237548

DECOS (2010) Aerosols of mineral oils and metalworking fluids (containing mineral oils), vol 2011/12, The Hague

DGUV (2009) BGR/GUV-R-143. Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen. DGUV

Galea KS, Searl A, Sanchez-Jimenez A, et al. (2012) Oil mist and vapour concentrations from drilling fluids: inter- and intra-laboratory comparison of chemical analyses. The Annals of occupational hygiene 56(1):61-9 doi:10.1093/annhyg/mer078

Hallock MF, Smith TJ, Woskie SR, Hammond SK (1994) Estimation of historical exposures to machining fluids in the automotive industry. American journal of industrial medicine 26(5):621-34

INRS (2005) Captage et traitement des aérosols de fluides de coupe, vol ED 972,

INRS (2008) Contamination des fluides de coupe aqueux et prévention des risques biologiques. hygiène et sécurité du travail 211(2):31-43

Khanh Huynh CH, H.; Parrat, J.; Wolf, R.; Perret, V. (2009) Occupational Exposure to Mineral Oil Metalworking Fluid (MWFs) Mist: Development of New Methodologies for Mist Sampling and Analysis. Results from an Inter-laboratory Comparison. Journal of Physics: Conference Series 151:1-17

Koller MF (2014) Evaluation der Schweizer Richtwerte am Arbeitsplatz für Kühlschmierstoffe. MAS ETH UNIL Work & Health, ETH Zurich and University Lausanne

Lillienberg L, Burdorf A, Mathiasson L, Thorneby L (2008) Exposure to metalworking fluid aerosols and determinants of exposure. The Annals of occupational hygiene 52(7):597-605 doi:10.1093/annhyg/men043

NIOSH (1998a) Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Metalworking Fluids. NIOSH, Cincinnati

NIOSH (1998b) What you need to know about occupational exposure to metalworking fluids, vol 116,

OSHA (1999) Final Report of the OSHA Metalworking Fluids Standards Advisory Committee. Occupational Safety and Health Administration, p 202

Park D (2012) The occupational exposure limit for fluid aerosol generated in metalworking operations: limitations and recommendations. Safety and health at work 3(1):1-10 doi:10.5491/shaw.2012.3.1.1

Piacitelli GM, Sieber WK, O'Brien DM, Hughes RT, Glaser RA, Catalano JD (2001) Metalworking fluid exposures in small machine shops: an overview. AIHAJ : a journal for the science of occupational and environmental health and safety 62(3):356-70

Picciotto S, Chevrier J, Balmes J, Eisen EA (2014) Hypothetical interventions to limit metalworking fluid exposures and their effects on COPD mortality: G-estimation within a public health framework. Epidemiology (Cambridge, Mass) 25(3):436-43 doi:10.1097/ede.0000000000000082

Raynor PC, Volckens J, Leith D (2000) Modeling evaporative loss of oil mist collected by sampling filters. Applied occupational and environmental hygiene 15(1):90-6 doi:10.1080/104732200301890

Robertson W, Robertson AS, Burge CB, et al. (2007) Clinical investigation of an outbreak of alveolitis and asthma in a car engine manufacturing plant. Thorax 62(11):981-90 doi:10.1136/thx.2006.072199

Simpson AT (2003) Comparison of methods for the measurement of mist and vapor from light mineral oil-based metalworking fluids. Applied occupational and environmental hygiene 18(11):865-76 doi:10.1080/10473220390237386

Simpson AT, Groves JA, Unwin J, Piney M (2000) Mineral oil metal working fluids (MWFs)-development of practical criteria for mist sampling. The Annals of occupational hygiene 44(3):165-72

Steinsvag K, Bratveit M, Moen BE (2006) Exposure to oil mist and oil vapour during offshore drilling in norway, 1979-2004. The Annals of occupational hygiene 50(2):109-22 doi:10.1093/annhyg/mei049

Suuronen K, Aalto-Korte K, Piipari R, Tuomi T, Jolanki R (2007) Occupational dermatitis and allergic respiratory diseases in Finnish metalworking machinists. Occupational medicine (Oxford, England) 57(4):277-83 doi:10.1093/occmed/kqm011

Verma DK (2007) Relationships between inhalable, thoracic, and respirable aerosols of metalworking fluids. Journal of occupational and environmental hygiene 4(4):266-71 doi:10.1080/15459620701212994

Verma DK, Shaw DS, Shaw ML, Julian JA, McCollin SA, des Tombe K (2006) An evaluation of analytical methods, air sampling techniques, and airborne occupational exposure of metalworking fluids. Journal of occupational and environmental hygiene 3(2):53-66 doi:10.1080/15459620500471205

Werner MA, Spear TM, Vincent JH (1996) Investigation into the impact of introducing workplace aerosol standards based on the inhalable fraction. The Analyst 121(9):1207-14

Wilsey PW, Vincent JH, Bishop MJ, Brosseau LM, Greaves IA (1996) Exposures to inhalable and "total" oil mist aerosol by metal machining shop workers. American Industrial Hygiene Association journal 57(12):1149-53 doi:10.1080/15428119691014260

Woskie SR, Smith TJ, Hallock MF, et al. (1994) Size-selective pulmonary dose indices for metal-working fluid aerosols in machining and grinding operations in the automobile manufacturing industry. American Industrial Hygiene Association journal 55(1):20-9 doi:10.1080/15428119491019221

Woskie SR, Virji MA, Hallock M, Smith TJ, Hammond SK (2003) Summary of the findings from the exposure assessments for metalworking fluid mortality and morbidity studies. Applied occupational and environmental hygiene 18(11):855-64 doi:10.1080/10473220390237377