

ESPOSIZIONE AD OLI MINERALI PRECEDENTEMENTE UTILIZZATI NEI MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA E RISCHI CANCEROGENI PER LA SALUTE DEI LAVORATORI

PREMESSA

In Italia, la gestione del rischio derivante dall'esposizione agli oli motore usati è regolamentata dal decreto interministeriale dell'11 febbraio 2021 (d.interm. 11/02/2021), che recepisce le direttive UE 2019/130 e 2019/983.

Il decreto inserisce i "Lavori comportanti penetrazione cutanea degli oli minerali precedentemente usati nei motori a combustione interna per lubrificare e raffreddare le parti mobili all'interno del motore" tra i processi che comportano l'esposizione a cancerogeni, modificando l'Allegato XLII (sostanze pericolose - elenco di sostanze, miscele e processi) e l'Allegato XLIII (sostanze pericolose - valori limite di esposizione professionale) del d.lgs. 81/2008. In particolare, è stata inserita la notazione "cute", nonostante non siano definiti traccianti specifici né valori limite di esposizione professionale (VLEP).

Gli oli lubrificanti sono utilizzati in un'ampia gamma di settori - trasporti, edilizia, agricoltura, industria meccanica, navale, mineraria, manifatturiera - e in attrezzature di uso comune, quali motoseghe e tosaerba. La Roadmap on carcinogens, programma d'azione lanciato dall'Unione europea (Ue) per prevenire l'esposizione lavorativa a sostanze cancerogene e lo sviluppo di tumori professionali, riporta la seguente definizione: "Gli oli minerali precedentemente utilizzati nei motori a combustione interna sono prodotti petroliferi raffinati e con additivi chimici utilizzati per lubrificare e raffreddare le parti mobili all'interno del motore, nonché per proteggere i metalli dalla corrosione." La stessa Roadmap on carcinogens stima oltre un milione di lavoratori professionalmente esposti a tali oli nell'Ue; tra essi troviamo addetti alla manutenzione e riparazione di autoveicoli, operatori addetti allo svuotamento dell'olio motore, addetti al recupero, rigenerazione o riciclaggio dei rifiuti dei veicoli, gestori dei rifiuti incaricati della raccolta degli oli motore usati, lavoratori dei rottami, vigili del fuoco, asfaltatori, operatori dell'industria meccanica e delle raffinerie.

La prima pubblicazione risale alla Monografia IARC 2012 (International agency on research on cancer, Mineral oils, untreated or mildly treated. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans), che classifica come cancerogeni di gruppo 1, con sufficiente evidenza di tumori alla pelle, gli oli non o poco raffinati, estratti dal petrolio, seppur senza citare espressamente gli oli motore usati. Lo Scoel (Scientific committee on occupational exposure limits) ha successivamente esteso questa valutazione alle miscele di oli motore usati, riconoscendone la cancerogenicità certa per l'uomo nello sviluppo dei tumori cutanei (Mineral oils as used engine oils. Scoel/OPIN/2016-405).

L'attuale normativa europea esclude dal rischio cancerogeno gli oli impiegati per processi di lubrificazione non associati a motori a combustione interna (ad es. gli oli da taglio), così come gli oli nuovi, per i quali resta valida la classificazione di pericolo riportata nella scheda dati di sicurezza (SDS) del produttore.

Il presente documento intende fornire informazioni utili all'inquadramento del tema e del rischio ad esso associato sulla valutazione dell'esposizione agli oli motore usati, evidenziando la necessità di un'interpretazione accurata dei dati di monitoraggio ambientale e biologico, resa ancor più rilevante dall'assenza di traccianti normati specifici.

DALL'OLIO MOTORE NUOVO ALL'OLIO MOTORE USATO: COMPOSIZIONE E TRASFORMAZIONI

Per valutare le esposizioni dei lavoratori è necessario considerare la composizione chimica degli oli lubrificanti nuovi, dai quali si generano gli oli usati. Un olio motore nuovo contiene circa il 70 - 80% di olio base e il 20 - 30% di additivi. Gli oli base possono essere classificati in:

- **minerali**, ottenuti dalla raffinazione del petrolio (distillazione atmosferica, sottovuoto, estrazione con solventi);
- **sintetici**, ottenuti per sintesi chimica partendo da composti derivati a loro volta dal petrolio greggio o da altre fonti, che porta alla generazione di un olio più puro, più stabile e performante, eliminando impurità come zolfo ed azoto tipiche delle basi minerali.

Poiché il d.interm. 11/02/2021 si applica esclusivamente agli oli minerali, verrà presa in considerazione solo questa categoria. Gli oli minerali sono classificati dall'American petroleum institute (Api) nelle classi I, II, III in base al processo produttivo, al contenuto di zolfo e all'indice di viscosità. La loro composizione tipica comprende idrocarburi alifatici (73 - 80%), composti monoaromatici (11 - 15%), composti aromatici polari (4 - 8%), composti diaromatici (2 - 5%).

Gli additivi, come solfonati e fosfonati e zincoditiofosfato, sono aggiunti all'olio base per ottenere l'olio minerale lubrificante, con l'obiettivo di migliorare la protezione del motore contro ossidazione, corrosione e usura.

Durante l'uso nel motore, l'olio subisce un processo irreversibile di degradazione chimica, conseguente a reazioni di ossidazione, nitrificazione, solfonazione, *cracking* e decomposizione dei composti organometallici e ciò porta ad un progressivo accumulo di contaminanti quali:

- prodotti di combustione incompleta;
- idrocarburi policiclici aromatici (IPA);
- metalli pesanti provenienti dall'usura di componenti mobili dei motori (piombo, zinco, rame, cromo e nichel);

- particolato carbonioso (*soot* e particelle di *black carbon*);
- acqua;
- sali;
- N-nitrosodietanolammina (sostanza cancerogena), ma solo per gli oli nella cui formulazione è presente dietanolammina.

Anche l'efficienza del motore, la frequenza dei cambi d'olio ed il chilometraggio del veicolo possono influenzare la composizione degli oli usati. Nonostante i processi di filtrazione possano ridurre alcune frazioni solide, l'olio non recupera le sue caratteristiche iniziali ed è meno performante.

MODIFICA DELLA PERICOLOSITÀ

Il test IP 346 è stato sviluppato dall'industria petrolifera (Energy institute) per la quantificazione degli IPA negli oli minerali, affinché i processi di raffinazione riducano in modo efficace la presenza di cancerogeni negli oli utilizzati per la lubrificazione.

Il test IP 346 rappresenta l'unico metodo europeo citato dal regolamento (CE) 1272/2008 (CLP) per valutare la potenziale cancerogenicità degli oli minerali vergini, attraverso l'analisi dell'estratto in dimetilsolfossido (DMSO): con un valore inferiore al 3% peso/peso (p/p), l'olio viene classificato come non cancerogeno secondo il CLP e ciò è riportato nella SDS.

Ne deriva che un olio lubrificante nuovo non è classificato come cancerogeno al momento della commercializzazione, poiché eventuali componenti cancerogeni o mutageni sono presenti nella miscela in concentrazioni inferiori allo 0,1% p/p, come previsto dal regolamento CLP. Durante l'impiego del motore, però, l'olio può generare cancerogeni secondari, non presenti nel prodotto vergine, aumentando la concentrazione di cancerogeni già presenti, come metalli pesanti e IPA. L'eventuale presenza di IPA e di dietanolammina deve essere dichiarata nella SDS del prodotto.

È opportuno ricordare che non tutti gli IPA sono cancerogeni. Infatti, gli oli minerali che contengono composti aromatici (mineral oil aromatic hydrocarbons - MOAH) si classificano in mutageni e/o genotossici, quando contengono IPA a 3 - 7 anelli benzenici (pochi sostituiti e poco alchilati), e non cancerogeni e/o non mutageni, quando prevalgono IPA con più anelli aromatici condensati e caratterizzati da un alto grado di alchilazione (Efsa J. 2008;6(8):724).

ESPOSIZIONE PROFESSIONALE AGLI OLI USATI

Molti cancerogeni estratti dal petrolio sono ampiamente studiati ma esistono pochi studi sistematici riguardanti gli effetti tossicologici associati all'esposizione agli oli motore usati.

L'esposizione lavorativa può avvenire durante il cambio dell'olio dalla coppa del motore, con rischio di una contaminazione cutanea, o a causa di infortuni nei processi di raffinazione in sistemi chiusi, che accidentalmente possono provocare sia un'esposizione cutanea che inalatoria.

La normativa (d.interm. 11/02/2021) sottolinea la necessità di prestare attenzione all'esposizione cutanea. Il contatto con la pelle può avvenire in seguito a schizzi,

uso di strumenti unti, contatto con superfici contaminate, mentre l'esposizione inalatoria è dovuta ad aerosol oleosi contenenti agenti chimici e cancerogeni. La penetrazione cutanea di oli usati, in particolare, quelli motore, è associata al rischio di sviluppare tumori della pelle. L'esposizione può provocare anche dermatiti, allergie e sensibilizzazioni cutanee, ed in particolare l'inalazione di aerosol può causare patologie all'apparato respiratorio.

PROSPETTIVE: VERSO IL MONITORAGGIO DELL'ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE AGLI OLI MOTORE USATI

Attualmente non esistono marcatori specifici di esposizione, inalatori o cutanei, per gli oli motore usati. La composizione chimica suggerisce però una possibile esposizione ad IPA e metalli pesanti.

Il d.interm. 11/02/2021 inserisce nel Testo unico la via dermica come una delle vie di esposizione da attenzionare, ma non riporta indicazioni specifiche per la sua valutazione. Per le lavorazioni che possono produrre aerosol, tuttavia, è possibile rifarsi alla letteratura. La valutazione dell'esposizione ambientale e personale per le nebbie di olio minerale, riconosciute come pericolose per le vie respiratorie ad alte concentrazioni, è regolamentata negli Stati Uniti, ad esempio, dal National institute for occupational safety and health (Niosh), che impone un limite di esposizione consentito di 5 mg/m³. La valutazione dell'esposizione dermica può essere condotta sia con tecniche di rimozione dalle superfici cutanee contaminate utilizzando garze o dischetti imbevuti di un solvente (*wipes*) sia con dispositivi di intercettazione, che prevedono l'analisi del substrato di raccolta del contaminante (*pseudocute*, *pads*). Mentre il monitoraggio biologico, indicando la quantità assorbita, potrebbe essere effettuato tramite valutazione dell'esposizione ad IPA cancerogeni e a metalli pesanti presenti negli oli usati.

Nel 2016 lo Scoel (Scoel/OPIN/2016-405) ha raccomandato l'attribuzione della nota cutanea agli oli motore usati; nel 2017 il Comitato consultivo per la sicurezza e la salute sul luogo di lavoro (Ccsl) si è espresso favorevolmente sulla sua introduzione.

POSSIBILE MONITORAGGIO DELL'ESPOSIZIONE CUTANEA AD IPA CANCEROGENI

Tra gli IPA cancerogeni potenzialmente presenti negli oli usati particolare attenzione va rivolta al benzo(a)pirene (BaP), citato nell'Allegato XLIII del Testo unico modificato dal d.interm. 11/02/2021 in accordo alla direttiva 2004/37/CE e s.m.i. In tale decreto non viene esplicitato quale tipo di processo può portare alla produzione di BaP, ma data la composizione chimica degli oli, anche questo componente dovrebbe essere attenzionato e monitorato. Il BaP è un cancerogeno senza soglia, che potrebbe quindi costituire un potenziale marker di esposizione agli IPA, in particolare nell'esposizione cutanea.

È documentata dall'European chemicals agency (Echa) l'esistenza di una relazione esposizione-rischio per il BaP sulla cute esposta a pece di carbone, dimostrando un eccesso di rischio di sviluppare cancro alla pelle in funzione della concentrazione di BaP sulla cute. Sarebbe utile

disporre di un modello analogo anche per gli oli usati. Alcune indicazioni potrebbero pervenire anche da dati di monitoraggio biologico, ma esistono delle difficoltà operative nel dosare direttamente il 3-idrossibenzo(a)pirene urinario (3-OHBP), metabolita del BaP. Infatti, il 3-OHBP è presente in tracce nelle matrici biologiche (parti per trilione (ppt)), per cui è difficile da quantificare nei non esposti e presenta una notevole variabilità interindividuale con rischi di contaminazioni ed interferenze da parte di altri IPA. Nella pratica del monitoraggio biologico in ambiente di lavoro per valutare l'esposizione agli IPA si preferisce quindi dosare l'1-idrossipirene (1-OHP) urinario.

L'1-OHP urinario è un metabolita del pirene ed entrambi non sono classificati come cancerogeni; tuttavia, il pirene è presente in quantità significative in tutte le miscele di IPA e quindi l'1-OHP è considerato un marker indiretto di esposizione ad IPA. L'1-OHP può quindi segnalare una maggiore esposizione a sostanze potenzialmente cancerogene presenti in una miscela di oli usati.

Tuttavia, sono state dimostrate correlazioni variabili tra l'1-OHP urinario e le relative concentrazioni ambientali di IPA nei luoghi di lavoro. Ciò potrebbe essere spiegato dal diverso assorbimento cutaneo degli IPA e dalla variabilità di composizione degli IPA nei diversi luoghi di lavoro, con un diverso rapporto tra pirene e altri IPA, quali ad es. il BaP.

Inoltre, i valori di 1-OHP nelle urine dei lavoratori esposti potrebbero essere confrontati con il valore di riferimento biologico per la popolazione generale (VRB) per l'1-OHP: $< 0,25 \mu\text{g/g}_{\text{creatinina}}$ per i non fumatori (95° percentile) e $< 0,69 \mu\text{g/g}_{\text{creatinina}}$ per i fumatori, come riportato dalla Società italiana valori di riferimento (Sivir, 2023). Per una corretta interpretazione dei dati, tutti questi fattori dovrebbero essere presi in considerazione, soprattutto alla luce del fatto che per la popolazione generale non fumatrice, la via di esposizione principale a IPA è rappresentata dalla dieta, come riportato dall'European food safety authority (Efsa, 2008).

POSSIBILE MONITORAGGIO DELL'ESPOSIZIONE CUTANEA A METALLI PESANTI

Negli oli usati sono presenti diversi metalli pesanti, tra cui piombo, zinco, cromo e cadmio. Negli anni la concentrazione del piombo è diminuita e sebbene sia classificato dalla IARC in categoria 2A, cioè come probabile cancerogeno, ha una classificazione armonizzata CLP solo come reprotossico. Qualora si volesse valutare l'esposizione ad oli usati utilizzando il piombo come potenziale tracciante, nel Testo unico, oltre al VLEP riportato nell'Allegato XLIII pari a $0,15 \text{ mg/m}^3$ per il piombo ed i suoi composti inorganici, è disponibile il corrispondente valore limite biologico (VLB) fissato a 40 o $60 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ di sangue, rispettivamente per la donna in età fertile o per l'uomo. In questo caso, quindi, per la valutazione dell'esposizione dermica sarebbe possibile il monitoraggio biologico.

Per quanto riguarda i composti contenenti zinco (non

cancerogeno), è noto che la loro concentrazione aumenta negli oli usati in seguito alla degradazione dell'additivo dovuta a processi di usura del motore. Eventuali dati di monitoraggio biologico relativi a questo elemento potrebbero essere confrontati con i VRB della popolazione generale nel sangue ($75 - 120 \mu\text{g/dl}$), poiché non sono disponibili né VLEP in aria né VLB specifici.

Il cromo, invece, è generalmente presente negli oli usati in concentrazioni più basse. È tuttavia importante ricordare che la sua pericolosità dipende dallo stato di ossidazione: solo i composti del cromo (VI) sono classificati come cancerogeni. Di conseguenza, un eventuale monitoraggio ambientale o biologico dovrebbe prevedere un metodo analitico in grado di effettuare la speciazione di questo elemento, con particolare attenzione alla quantificazione del cromo (VI).

Infine, il cadmio allo stato elementare o come cadmio (II) eventualmente presente negli oli usati è un cancerogeno certo (IARC gruppo 1, CLP gruppo 1B) inserito nelle sostanze ad elevata preoccupazione, tuttavia, nel rischio associato agli oli usati, il cadmio rappresenta uno dei contributi, mentre la cancerogenicità globale è soprattutto attribuibile agli IPA. Il cadmio e gli altri metalli pesanti negli oli usati sono contributi accessori, ma non trascurabili all'esposizione.

DISPOSITIVI DI PROTEZIONE

Poiché l'assorbimento cutaneo rappresenta la principale via di esposizione professionale agli oli motore usati, l'adozione di adeguati dispositivi di protezione individuale (DPI) riveste un ruolo fondamentale nel contenimento dell'esposizione residua. In particolare, durante le attività che possono comportare schizzi o contatti con oli e superfici imbrattate, devono essere utilizzati guanti di protezione per agenti chimici resistenti alla miscela (ad esempio in nitrile o neoprene di spessore opportuno), indumenti protettivi a maniche lunghe o tute da lavoro e adeguata protezione oculare. Inoltre, qualora l'olio sia sottoposto a vaporizzazione o nebulizzazione, è opportuno impiegare dispositivi di protezione delle vie respiratorie dotati di filtri combinati per gas, vapori organici e particolato. L'utilizzo dei DPI deve essere integrato da corrette pratiche di igiene occupazionale, quali la tempestiva rimozione degli indumenti contaminati, un'accurata detersione della cute dopo la manipolazione, evitando contatti cutanei prolungati o ripetuti.

CONCLUSIONI

L'esposizione agli oli motore usati rappresenta un rischio professionale di natura cancerogena da gestire opportunamente, riconosciuto dalla normativa europea e nazionale. La complessità della composizione chimica degli oli usati, legata alla variabilità dei processi di degradazione che portano allo sviluppo di composti cancerogeni e all'accumulo di contaminanti secondari, rende la valutazione dell'esposizione particolarmente critica, soprattutto in assenza di traccianti normati e di valori limite specifici.



(Illustrazione realizzata con strumenti di IA generativa)

RIFERIMENTI NORMATIVI

Decreto interministeriale 11 febbraio 2021

Protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti cancerogeni o mutageni durante il lavoro (G.U. Serie generale n. 44 del 22/02/2021).

PER ULTERIORI INFORMAZIONI

Contatti: d.cavallo@inail.it, g.folesani@inail.it

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

Cenni A. Dermal and inhalatory occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with particular focus on carcinogenic risk. A contribution to data evolution. Ital. J Occup Environ Hyg. 2023;14(2):e2023007.

Ossai IC, Hamid FS, Aboudi-Mana SC et al. Ecotoxicological effects, human and animal health risks of pollution and exposure to waste engine oils: a review. Environ Geochem Health. 2024;46(10):416.

PAROLE CHIAVE

Oli motore usati, Idrocarburi policiclici aromatici, Metalli pesanti