



# **ASSORBIMENTO CUTANEO E PROTEZIONE INDIVIDUALE**

*Quartiere Fieristico di Modena  
7 Ottobre 2010*

**Gianfranco SCIARRA**  
**Laboratorio di Sanità Pubblica Area Vasta Toscana Sud  
Est - Siena**



**G. Sciarra**



# **La Contaminazione Cutanea in Ambiente di Lavoro**

### Contaminazione per immersione

Si verifica quando la cute dell'operatore viene in contatto, per immersione volontaria o involontaria, con una sostanza allo stato solido o liquido. Un caso particolare di immersione si ha quando vengono indossati indumenti (ad es. guanti) internamente contaminati. In questo caso l'indumento può addirittura funzionare da bendaggio occlusivo, facilitando fortemente la penetrazione dell'agente tossico.



### CONTAMINAZIONE PER DEPOSIZIONE

Avviene quando inquinanti particellati, liquidi o solidi, si depositano sulla cute.

### CONTAMINAZIONE PER CONTATTO SUPERFICIALE

Si verifica quando la cute viene in contatto con una superficie contaminata da sostanze liquide o solide.

## LE NORME DI RIFERIMENTO

- > **CEN/TR 15278:2006** (Workplace exposure – strategy for the evaluation of dermal exposure)
- > **CEN/TS 15279:2006** (Workplace exposure – measurement of dermal exposure – Principles and methods):
  - > fornisce le definizioni, propone requisiti e metodi di indagine, descrive per ogni metodo i principi di misura, i vantaggi, i limiti e i campi di applicazione

### Altri documenti

- > EPA/600/8-91/011B Dermal Exposure Assessment: Principles and Applications (1992);
- > NIOSH CDC 2002 Exposure Assessment Methods. Research needs and priorities;
- > Dermal Exposure Assessment of Chemicals – an Essential Part of Total Exposure Assessment at Workplaces. Department of Environmental Sciences University of Kuopio. Finland 2003.
- > .....

## I METODI *quantitativi* DI MISURA

- **Metodi indiretti**
  - Misure biologiche
  - Tecniche di rimozione dalle superfici
- **Metodi diretti**
  - Tecniche per intercettazione
  - Tecniche di rimozione dalla cute
  - Tecniche a lettura diretta (in loco)

# METODI INDIRETTI

# MISURE BIOLOGICHE

**TOSSICOCINETICA**

**METABOLISMO**

VIA  
INALATORIA

MISURA  
INTEGRATA  
DI  
DOSE  
ASSORBITA

VIA  
DIGESTIVA

VIA  
CUTANEA

# MISURE BIOLOGICHE

## ✔ Vantaggi

- ✔ Il campionamento non interferisce con l'attività lavorativa
- ✔ Permettono di misurare la dose reale

## ✔ Svantaggi

- ✔ non si distingue tra esposizione cutanea e respiratoria
- ✔ interferenze o reattività incrociate
- ✔ azioni invasive per il prelievo del sangue
- ✔ necessità di metodi analitici più specifici e sensibili
- ✔ modalità adeguata per interpretare i risultati
  - ✔ valori limite biologici non sempre disponibili
  - ✔ valori di riferimento non sempre disponibili
  - ✔ dati di pre-esposizione.

# TECNICHE DI RIMOZIONE DALLE SUPERFICI

## ◆ Modalità di misura

- Lavaggio
- Strofinamento manuale o meccanico (wiping)
- Aspirazione
- Asportazione a strappo con adesivo
- Uso di fogli di gelatina
- Prelievo della superficie e successiva analisi in laboratorio

- OSHA "EVALUATION GUIDELINES FOR SURFACE SAMPLING METHODS" (campionamento, analisi, report approfondendo gli aspetti dell'efficienza di rimozione e di estrazione, delle interferenze e della conservazione del campione)
- Metodi NIOSH per piombo (Method 9100 e Method 9105) ed elementi (Method 9102)

## TECNICHE DI RIMOZIONE DALLE SUPERFICI

- **Misurano la massa di sostanza totale presente su una superficie oppure la quota disponibile per il trasferimento alla cute**

- **In alcune situazioni lavorative la contaminazione cutanea è dovuta alla quota di contaminante che può essere trasferita dalla superficie contaminata alla cute (dislodgeable residue) durante il contatto.**

- **La superficie può essere prelevata in toto o parzialmente per essere analizzata in laboratorio con lo scopo di misurare la quota trasferibile alla cute.**
- **Foglie, fiori, frutti contaminati da pesticidi.**

## Determinazione del DFR (dislodgeable foliar residues)

- **Analiticamente si esegue il lavaggio di foglie (fiori o frutti) con acqua, soluzioni acquose di cloruro di sodio o tensioattivi e successivamente si analizza il liquido.**



## Il coefficiente di trasferimento dermico (CTD)



- Se i campionamenti della superficie e della cute vengono effettuati contemporaneamente, è possibile calcolare il CTD per una specifica attività lavorativa.
- L'esposizione dermica potrà quindi essere stimata dalla misura dei valori di DFR rilevati sulla superficie contaminata.
- Tali coefficienti sono stati determinati per alcune attività lavorative in agricoltura

$$\text{CTD} = \frac{\text{ED (massa/h)}}{\text{DFR (massa/cm}^2\text{)}}$$

## WIPE TEST

- **Tamponi di vari materiali usati a secco o imbevuti con acqua, alcool, altri solventi (acetone, isopropanolo, etc.), soluzioni acquose varie con i quali si ripulisce manualmente o meccanicamente una superficie:**
  - Utilizzando una cornice che delimita un'area definita e nota oppure strofinando tutta la superficie di un oggetto
  - Il materiale e il solvente sono in dipendenza dal composto e dalla superficie

# METODI DIRETTI

## METODI DIRETTI

### Vantaggi

- Differenziano la via cutanea dalle altre vie di esposizione (inalatoria e digestiva)
- **Identificano la zona cutanea a più alta esposizione**
- Misurano il livello di protezione offerto dai DPI
- Utilizzano campionamenti non invasivi

# METODI DIRETTI

## Svantaggi

- Possibile instabilità dell'agente chimico sul substrato
- Rappresentatività dei risultati
- Difficoltà applicative in alcuni scenari di esposizione
- Interferenza dei campionamenti con l'attività lavorativa
- **Non consentono stime dirette di assorbimento** (è necessaria l'adozione di una % di penetrazione per definire la dose assorbita)
- **Scarsa disponibilità di limiti di esposizione dermica (DOELs)**

# SURROGATI CUTANEI

- **Stima esterna di contaminazione (massa) tramite dosimetria passiva**
- **Approcci**
  - **Pads (patches):** coprono una piccola parte dell'area cutanea rappresentata e vengono apposti in varie zone di cute (estrapolazione della contaminazione dal pad all'intera area cutanea rappresentata)
  - **Indumenti:** coprono intere regioni anatomiche o tutto il corpo (Whole Body Garment Samplers).



# PAD



## ▪ Materiale parte assorbente

- **Poroso** per particolato solido aerodisperso (polveri e fumi)
  - garza chirurgica o tessuto non tessuto
- **Assorbente** per particolato di liquidi poco volatili (nebbie)
  - alfa-cellulosa (metodi WHO e EPA)
- **Adsorbente** per vapori
  - tela di carbone attivo
- Altri tipi
  - fibra di vetro, cotone (linee guida OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT), PUF, poliestere, pellicole plastiche, alluminio o materiali impregnati di liquidi per incrementare la capacità di ritenzione

Metodi NIOSH per erbicidi clorurati e organoazotati (Method 9201) e per captan e thiophanate-methyl (Method 9205).

# Indumenti

- **Indumenti normali**
  - Guanti cotone, calzini, magliette, etc.
- **Indumenti aggiuntivi**
  - “interferiscono” con il normale processo di contaminazione e assorbimento
- **Materiali**
  - cotone, misto cotone/poliestere, Tyvek
- **Svantaggi**
  - Maggior costo
  - Diluizione
  - Differente peso dello stesso materiale comporta variazioni di assorbimento e ritenzione
  - Differenze tra indumenti lavati e non
  - Difficoltà analitiche

# TECNICHE DI RIMOZIONE DALLA CUTE

- **Misurano la quota di sostanza che può essere asportata dalla cute al momento del campionamento**
  - **Principio**
    - **rimuovere il contaminante applicando una forza esterna che eguagli o superi la forza di adesione alla cute:**
      - azione meccanica
      - trascinamento idrodinamico
      - azione chimica bagnante
- **Sottostimano l'esposizione**
- **La sostanza viene assorbita a livello cutaneo**
  - **La sostanza non viene totalmente asportata dalla cute (efficienza della rimozione)**

# WIPING DELLA CUTE

- **Impiego di una forza esterna manuale applicata tramite un mezzo di raccolta umettato (combinazione di forze meccaniche e di dissoluzione)**
  - **Tamponi imbevuti di acqua, acqua saponata, alcool, soluzioni acquose di solventi (acetone, isopropanolo).**
  - **Standardizzazione delle modalità di prelievo (superficie, esecutore, numero di passaggi, pressione esercitata).**
  - **Si possono utilizzare cornici (TEMPLATE) per campionare superfici definite ed esprimere il risultato sull'unità di superficie.**

# WIPING DELLA CUTE

- Non possono essere esclusi **effetti irritativi** cutanei (strofinamento eseguito più volte per incrementare l'efficienza di rimozione).
- Le **funzioni barriera** della cute possono essere distrutte quindi il numero giornaliero di campionamenti in una zona cutanea deve essere limitato.

## Asportazione a strappo con adesivo (adhesive tape strip samples)

- **Asportazione dello strato corneo**
- **Viene eseguito più volte nella stessa cutanea**
- **La capacità di rimozione dipende dalla qualità dell'adesivo**

# LAVAGGIO DELLA CUTE

- **APPLICABILE A MANI, POLSI, AVAMBRACCIO**
  - **BAG METHOD**
    - **agitazione meccanica esercitata da movimento e pressione delle mani in un liquido (trascinamento idrodinamico e dissoluzione)**
  - **PURING METHOD**
    - **strofinamento e agitazione meccanica esercitata da movimento delle mani in un liquido nella procedura routinaria di lavaggio (forze meccaniche, trascinamento idrodinamico e dissoluzione)**

# LAVAGGIO DELLA CUTE

- **Sub-categorie in dipendenza delle forze esercitate, del tempo di applicazione di tali forze, del tipo di liquido (forza dissolvente) e degli eventuali detergenti aggiunti con lo scopo di facilitare il distacco delle particelle insolubili.**
- **La massa recuperata nel liquido di lavaggio è indicativa dell'esposizione durante il turno di lavoro soltanto se le mani sono state decontaminate prima dell'attività lavorativa**

Metodi NIOSH per erbicidi clorurati e organoazotati (Method 9200) e per captan e thiophanate-methyl (Method 9202).

# LAVAGGIO DELLA CUTE



## METODI A LETTURA DIRETTA

- **Misurano in loco la dispersione dell'inquinante o di un tracciante aggiunto alla sorgente**
- **Diverse sostanze (IPA) sono naturalmente fluorescenti (emissione di radiazioni visibili se illuminate con luce UV)**
- **Scelta del **tracciante** (fluorescente, colorato)**
  - adeguato come contaminante cutaneo e ambientale
  - surrogato per il progetto dello studio

## METODI A LETTURA DIRETTA

- **Utilizzo a fini quantitativi**
  - preparazione di curve standard in base al rapporto con la concentrazione del principio attivo
- **Utilizzo a fini qualitativi**
  - formazione degli operatori
  - identificare le posizioni più idonee per il posizionamento dei pads
- **Vantaggio**
  - La pelle o gli indumenti servono come mezzo di raccolta del contaminante
- **Svantaggio**
  - Tecnica costosa

## METODI A LETTURA DIRETTA

- **Video immagine**
  - Prima e dopo l'esposizione il lavoratore viene ispezionato tramite una sorgente luminosa nel vicino UV o nel visibile. Le aree sono fotografate usando una video camera che misura la luce visibile emessa dal tracciante o dal contaminante. L'intensità di ogni pixel dell'immagine è utilizzata per calcolare la massa equivalente della sostanza o del surrogato in riferimento ad una curva di calibrazione.
- **Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (ATR-FTIR)**
- **Sonde luminose**

- **Alcune sostanze sono fluorescenti (IPA)**
- **4-metil-7-dietilamminocumarina aggiunta alla sorgente (antiparassitari)**

## PROTEZIONE DALL'ESPOSIZIONE CUTANEA

aidii

G. Sciarra

SST Azienda USL 7 Siena

 Creme barriera

Poco efficaci specialmente sui tempi lunghi

 Guanti

Efficaci se scelti e usati correttamente

**DPI**

 Maschere e caschi

Molto efficaci, difficilmente utilizzabili nelle normali condizioni di lavoro

 Tute

Efficaci se scelti e usati correttamente. Difficilmente utilizzabili in alcune situazioni ambientali

aidii

G. Sciarra

SST Azienda USL 7 Siena

# ESEMPI

- **C. Aprea, G. Sciarra et Al. Evaluation of skin and respiratory doses and urinary excretion of alkylphosphates in workers exposed to dimethoate during treatment of olive trees. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 48(1):127-134 2005.**

# Soggetti e condizioni di esposizione

**19 maschi**  
**età 34-66 anni**  
**(media 52±9 anni).**

**Distribuzione di**  
**dimethoate su olivo**  
**(160-1215 g/die)**

**Indagine in**  
**Luglio-Agosto-Settembre**  
**(temp. 18.5-26° C**  
**UR 34-69%).**

# Esposizione inalatoria

**Particolato+vapore (nmoli/m<sup>3</sup>)**

**Range 1.5-56.7    Media±DS 27.2±21.0**

**Mediana 30.9**

**MG 17.4**

**Dosi potenziali (nmoli/die)**

**Range 1.7-106.3    Media±DS 43.4±40.2**

**Mediana 27.2**

**MG 24.5**

**PARTICOLATO:**  
**76,9±12,6%**

# Dosi cutanee

## Cute non coperta (nmoli/die)

Range 3.6-1223.5 Media  $\pm$  DS 299.7  $\pm$  418.6

Mediana 122.0

MG 96.1

## Cute sotto i vestiti (nmoli/die)

Range 8.4-2651.4 Media  $\pm$  DS 518.9  $\pm$  931.0

Mediana 71.1

MG 107.0

# Contaminazione cute sotto i vestiti nmoli/die

| Tuta             | Media $\pm$ DS     | Range       |
|------------------|--------------------|-------------|
| Cotone           | 856.1 $\pm$ 1185.5 | 20.1-2651.4 |
| Impermeabil<br>e | 155.2 $\pm$ 133.2  | 61.0-249.4  |
| Tyvek®           | 39.7 $\pm$ 44.3    | 8.4-71.1    |

# Contaminazione delle mani

nmoli/die

Range 36.5-943.3

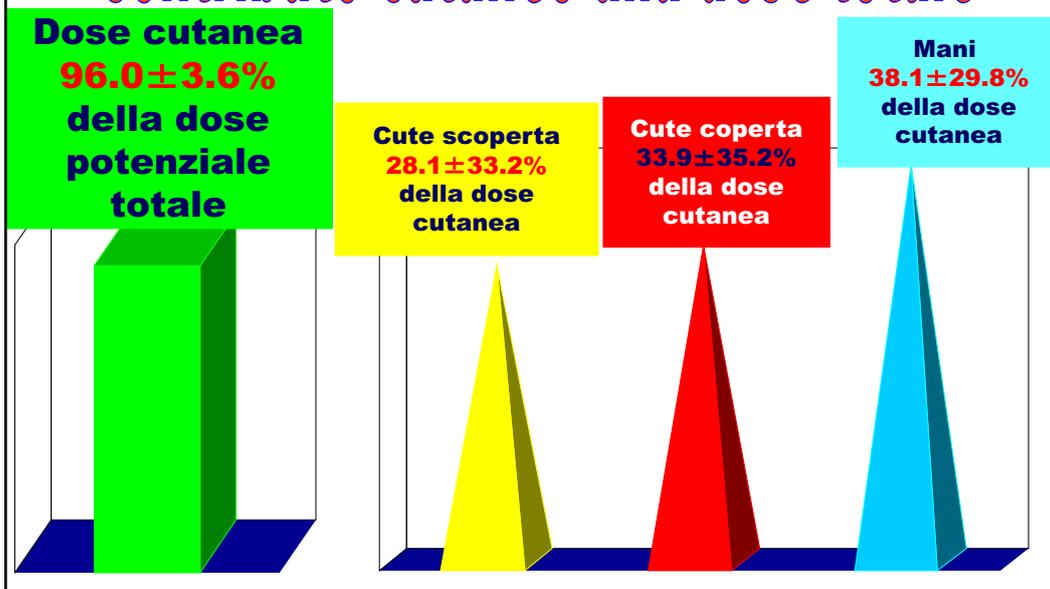
Media  $\pm$  DS 319.4  $\pm$  295.5

Mediana 197.9

GM 205.7

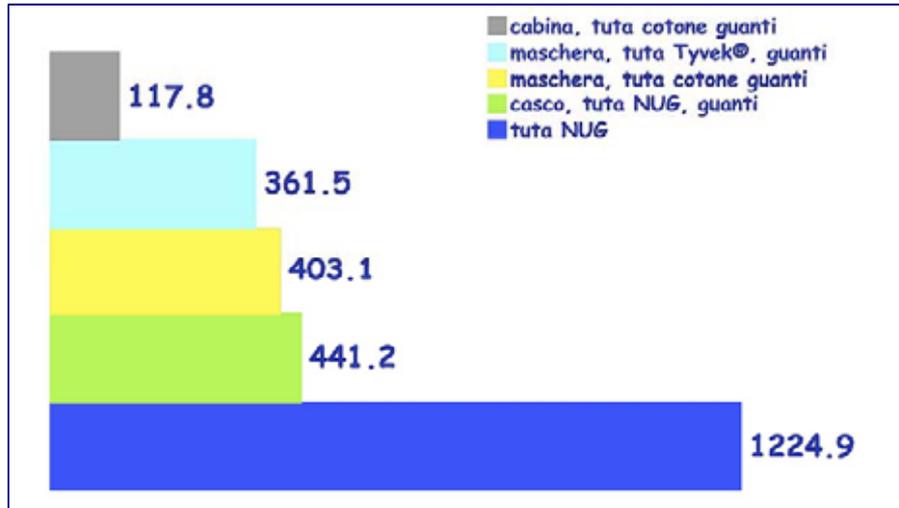
| Guanti         | Media $\pm$ DS    | Range      |
|----------------|-------------------|------------|
| Pelle          | *                 | 60.2       |
| Gomma          | 333.5 $\pm$ 281.9 | 36.5-597.4 |
| Neoprene®      | 362.8 $\pm$ 340.0 | 99.8-943.3 |
| * solo un dato |                   |            |

# Contributo cutaneo alla dose totale



Urina dopo  
il lavoro

Alchilfosfati (nmoli/g creat),  
media geometrica nei singoli  
gruppi.



# ESEMPI

- **C. Aprea, G. Sciarra et Al. Exposure to omethoate during stapling of ornamental plants in intensive cultivation tunnels: influence of environmental conditions on absorption of the pesticide. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 49(4):588 2005.**

# Soggetti e condizioni di esposizione

**4 femmine età 43-55 anni**  
**Spillatura in due tunnel di 1658 m<sup>3</sup>**

Trattamento con 220 ml di Folimat Bayer in 200 l di acqua (0,62 g/l di p.a.) 37h prima del rientro

Turno di lavoro 7.00-13.30

Op. 1 e 2 sempre nel tunnel 8

Op. 3 e 4 tunnel 5 tranne venerdì (tunnel 8)

Temperatura 28-30° C in entrambi i tunnel

UR 38-46% tunnel 8, 63-70% tunnel 5

Spillatura in piedi

Altezza piante 150 cm tunnel 5, 120 cm tunnel 8

## Indumenti

- > Tuta cotone a maniche lunghe o salopette
- > Maglietta cotone a mezza manica
- > Biancheria intima e calzini

## DPI

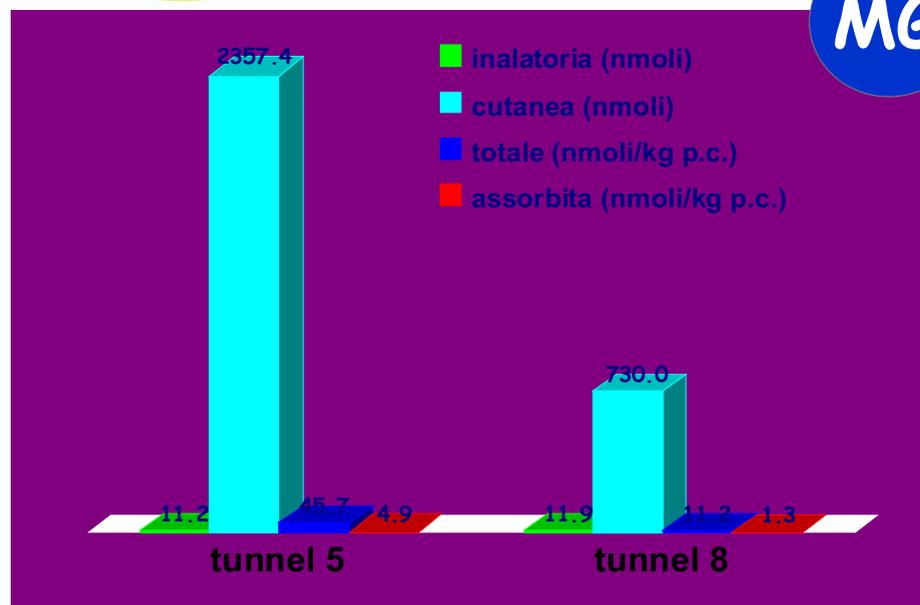
- > Scarpe da lavoro
- > Due paia di guanti usa e getta (cotone sulla pelle, lattice sopra)
- > Cambio indumenti e DPI
- > Due volte alla settimana tranne guanti
- > Lavaggio indumenti
- > A cura delle operatrici
- > Le operatrici raggiungevano l'abitazione con gli indumenti di lavoro

# Soggetti e condizioni di esposizione



## DOSI

MG



### Modello di regressione multipla tra i dati di esposizione e quelli di escrezione (tunnel 8)

Equazione:

$$\text{DMP+DMTP (nmoli/24h)} = -7,848X_1 + 0,178X_2 + 141,142$$

Significatività (p)

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Intercetta                     | 0,0113 |
| $X_1$ =dose inalatoria (nmoli) | 0,0241 |
| $X_2$ = dose cutanea (nmoli)   | 0,0001 |

la dose cutanea emerge in maniera preponderante e positiva

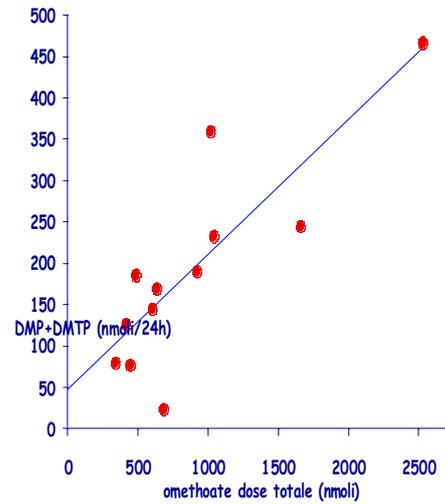
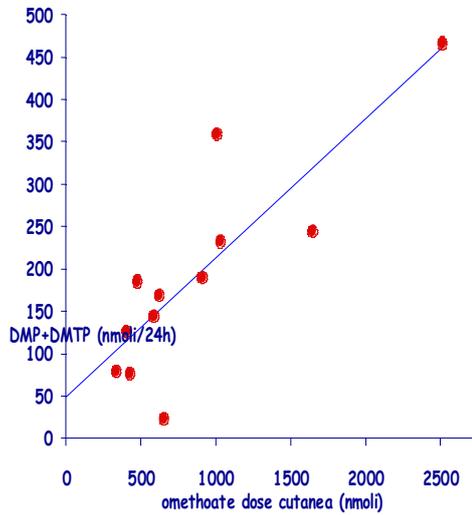
# Regressioni lineari (tunnel 8)

$$y = 48.286 + 0.165x$$

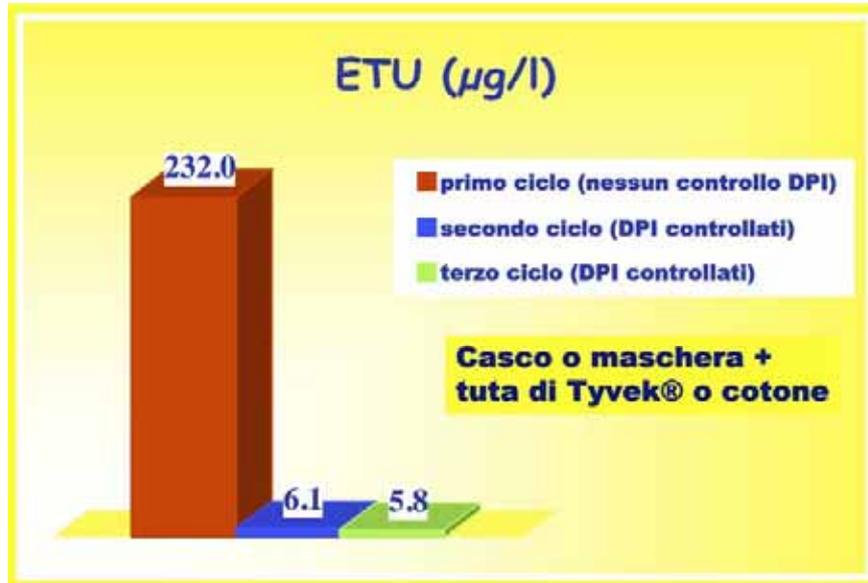
$$r^2 = 0.702, p = 0.0007$$

$$y = 46.939 + 0.164x$$

$$r^2 = 0.696, p = 0.0007$$



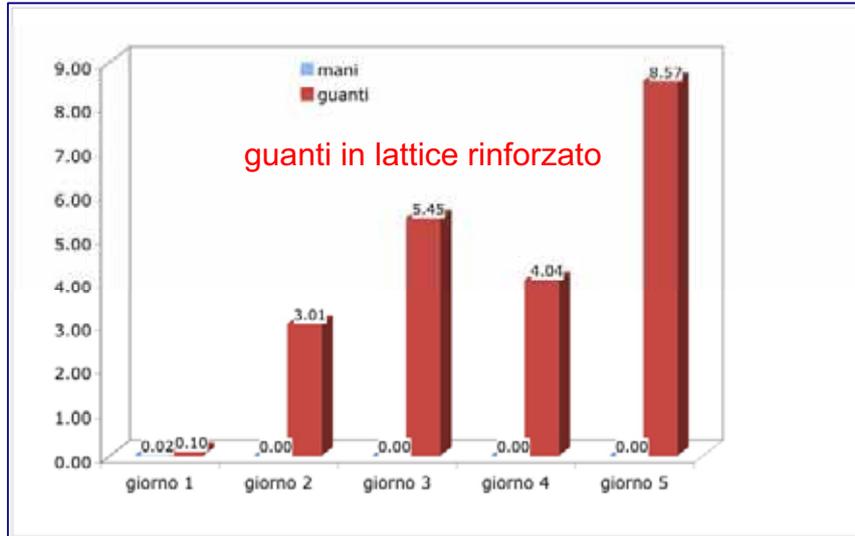
**ESEMPLI**

**Escrezione urinaria di etilentiourea (ETU) in addetti al trattamento della vite con mancozeb**

# ESEMPI

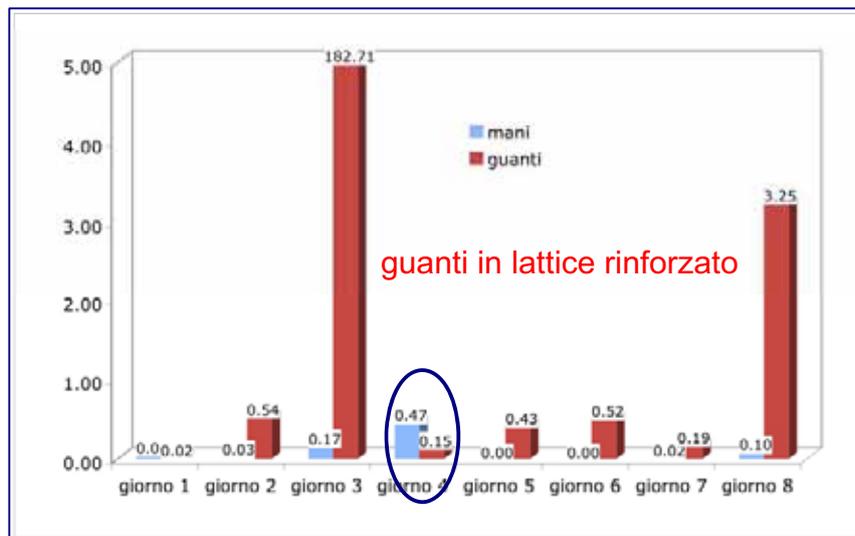
## ADDETTI ALLA PREPARAZIONE DEL 5-FLUOROURACILE

Concentrazione di 5-fluorouracile ( $\mu\text{g}/\text{mano}$  o  $\mu\text{g}/\text{guanto}$ ) alla fine della preparazione



## ADDETTI ALLA PREPARAZIONE DEL 5-FLUOROURACILE

Concentrazione di 5-fluorouracile ( $\mu\text{g}/\text{mano}$  o  $\mu\text{g}/\text{guanto}$ ) alla fine della preparazione



## ADDETTI ALLA PREPARAZIONE DEL 5-FLUOROURACILE

Concentrazione di 5-fluorouracile ( $\mu\text{g}/\text{mano}$  o  $\mu\text{g}/\text{guanto}$ ) alla  
fine della preparazione

