

Network Italiano Silice. La valutazione dell'esposizione professionale a silice libera cristallina



**Network Italiano Silice.
La valutazione dell'esposizione
professionale a silice libera cristallina**

Pubblicazione realizzata da

INAIL

Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

Coordinamento gruppi di lavoro Network Italiano Silice (NIS)

Fabio Capacci

Partecipano al Network Italiano Silice:

Coordinamento delle Regioni e delle Province Autonome

ARPA Emilia Romagna

ARPA Piemonte

ASL Firenze, UF PISLL e Laboratorio di Sanità Pubblica

ASL AT Piemonte

ASL di Viterbo Servizio PISLL e Laboratorio d'Igiene Industriale

ASL Perugia

ASL Chiavari

ASUR Marche

AUSL Siena, Laboratorio di Sanità Pubblica

AUSL Lucca, UF PISLL e Laboratorio di Sanità Pubblica

AUSL Modena

AUSL Massa Carrara

AUSL Pistoia

AUSL Reggio Emilia

ISPO Firenze

INAIL Sovrintendenza Sanitaria Centrale

IPCF Consiglio Nazionale delle Ricerche

Istituto Superiore di Sanità

Università di Firenze Dipartimento Scienza della Terra

Università di Firenze Dipartimento di Chimica

Università di Torino Dipartimenti di Chimica e di Oncologia e Centro Interdipartimentale "G. Scansetti"

Curatori

Emma Incocciati, Diego Rughi *Inail Contarp*

I capitoli del volume sono stati elaborati dai Gruppi di lavoro operanti nel Network Italiano Silice e costituiscono l'aggiornamento delle "Linee Guida nell'esposizione professionale a Silice Libera Cristallina - documenti preparatori", Edizione dicembre 2005.

per informazioni

INAIL - Contarp centrale

Via Roberto Ferruzzi, 40 - 00143 Roma (RM)

contarp@inail.it

www.inail.it

© 2015 INAIL

ISBN 978-88-7484-479-1

Gli autori hanno la piena responsabilità delle opinioni espresse nelle pubblicazioni, che non vanno intese come posizioni ufficiali dell'Inail.

Le pubblicazioni vengono distribuite gratuitamente e ne è quindi vietata la vendita nonché la riproduzione con qualsiasi mezzo. È consentita solo la citazione con l'indicazione della fonte.

Tipolitografia INAIL - Milano, marzo 2016

Indice

Prefazione	5
Capitolo 1 Considerazioni in tema di normativa	13
Capitolo 2 Valutazione del rischio professionale	43
Capitolo 3 Sorveglianza sanitaria ed accertamenti diagnostici sugli esposti a silice	103
Capitolo 4 La caratterizzazione chimico-fisica delle fasi di lavorazione di materiali contenenti SLC in comparti produttivi italiani	117

AVVERTENZA

Nel testo della presente pubblicazione il riferimento a prodotti, preparati e strumenti di misura reperibili sul mercato, sotto forma di citazione della denominazione commerciale o di immagine, non costituisce, a nessun titolo, attività di sponsorizzazione o riconoscimento o negazione dei rispettivi requisiti di *performance*.

Prefazione

Il Network Italiano Silice (NIS) nasce in occasione del 3° Simposio Internazionale su *Silice, Silicosi, Cancro ed altre patologie* tenutosi a S. Margherita Ligure nel 2002, allorché un gruppo di professionisti attivi in diverse istituzioni italiane propose un coordinamento per affrontare assieme i nodi concettuali ed applicativi connessi alla valutazione dell'esposizione professionale a silice libera cristallina (SLC) e alle patologie ad essa correlate. In quegli anni, su questo tema tradizionale della medicina del lavoro, si era acceso un nuovo interesse a seguito del giudizio di cancerogenicità, espresso dalla IARC nel 1997, e del deciso abbassamento del valore limite di esposizione negli ambienti di lavoro proposto dall'Acgih.

Nel 2003 il Coordinamento Tecnico delle Regioni per la prevenzione nei Luoghi di lavoro, costituiti, a partire dal NIS, il gruppo di lavoro tecnico per il quale, in quello stesso anno, chiese ed ottenne l'adesione dell'Iss, dell'Ispesl e dell'Inail.

L'attività del NIS portò alla redazione di documenti tecnico-scientifici prodotti da gruppi di lavoro costituitisi *ad hoc* sui temi dell'epidemiologia, della normativa, della sorveglianza sanitaria e dei metodi di campionamento ed analisi delle polveri silicotigene. Il convegno su *Silice libera cristallina nei luoghi di lavoro*, organizzato nel 2005 a Firenze grazie all'impegno della Regione Toscana, che allora presiedeva il Coordinamento delle Regioni e Province Autonome, fu l'occasione per presentare i primi documenti NIS. In tale contesto si resero evidenti i conflitti esistenti nel mondo scientifico, tecnico, politico e sociale sul tema della silice, primo fra tutti il dibattito sul rapporto fra SLC e cancro, sul possibile meccanismo responsabile dell'azione cancerogena e sui risvolti applicativi di questa differente classificazione sulle norme di prevenzione. Sempre in quella occasione il Centro Interdipartimentale "G. Scansetti" dell'Università di Torino pose l'attenzione sulla caratterizzazione chimico-fisica della silice contenuta in polveri provenienti da varie fasi di lavorazione.

Dall'evento di S. Margherita in poi, il NIS ha fornito e continua a fornire su questo argomento il suo contributo, stimolando e promuovendo iniziative di ricerca mirate, con l'obiettivo di contribuire al contenimento delle esposizioni e al coordinamento dell'azione del servizio pubblico attraverso l'uso diffuso documenti di buone prassi, condivisi in molti casi con le parti sociali, riguardanti cave e lapidei, ceramica, edilizia e fonderie.

La silice è un agente di rischio dagli effetti noti ben correlabili con i livelli di esposizione che, ancora oggi, persistono elevati in molti settori tradizionali, come l'edilizia o la lavorazione dei lapidei, ma non sono da trascurare nuove evidenze che, negli ultimi anni, hanno costretto a rivedere conoscenze già acquisite. Nuovi cluster di silicosi sono emersi, dalla fine degli anni '90 fra gli addetti alla fusione a cera persa (industria orafa), fra gli odontotecnici (produzione di protesi scheletriche) nella sabbiatura delle stoffe per jeans. Quest'ultimo caso evoca anche le responsabilità di marchi, anche italiani, che operano all'estero secondo le solite regole al ribasso tipiche dell'economia globale. Più recentemente sono segnalate, anche nel nostro paese, silicosi in addetti a lavorazioni di taglio e sagomatura di "pietre artificiali", prodotte da una miscela di quarzo (oltre 90%) e resine, usate per pavimenti e piani per cucine e bar, ed esposizioni rilevanti durante la stesura del quarzo puro in polvere nel getto di pavimenti industriali.

Purtroppo l'attenzione della Comunità Scientifica, più che sui dati di monitoraggio delle polveri, si è incentrata sui casi di malattia professionale, con buona pace del sistema di prevenzione del rischio, voluto dalle vigenti norme. Devono far riflettere inoltre anche i casi di silicosi associati in settori produttivi normalmente non collegati a questo tipo di rischio, che emergono ogni volta si applichino corrette procedure di diagnosi radiografica e le

segnalazioni di cluster di patologie neoplastiche polmonari nel settore ceramico, tutti da approfondire, evidenziati secondo i criteri dello studio Occam, adottati da diverse Regioni per la ricerca dei tumori professionali a bassa frazione eziologica.

L'obiettivo prioritario, da tutti condiviso, è la riduzione dei livelli di esposizione a silice; per raggiungerlo è necessario che le buone prassi da applicare ed i metodi di verifica dei risultati siano chiari alle imprese ed ai lavoratori ed anche agli organi di controllo. Il NIS si è costantemente impegnato affinché i propri documenti tecnici fossero aggiornati ed autorevoli; fino dal 2005 la partecipazione ai gruppi di lavoro di Regioni ed Enti centrali, ha permesso di attribuire agli elaborati finali il valore operativo di documenti preparatori per la redazione di linee guida. Come noto, tale obiettivo deve oggi confrontarsi con le procedure per la promulgazione di linee guida e buone prassi previste nel D.lgs 81/2008 e s.m.i..

Alla divulgazione dei documenti tecnici è stato dato spazio nell'area *Conoscere il rischio* del portale Inail, che ospiterà anche la presente versione aggiornata al 2015 ed articolata in quattro capitoli relativi a ciascuno dei temi trattati: *Igiene industriale*, *Normativa*, *Sorveglianza sanitaria* e *Ricerca*. L'interesse dimostrato per il lavoro del NIS anche dall'estero, con l'invito a partecipare al simposio di Bilbao sul rischio silice nella lavorazione delle pietre artificiali e con la richiesta di informazioni sulla situazione italiana avanzata pervenutaci da parte del NIOSH hanno spinto il NIS, con l'ausilio della Regione Toscana, a curare la versione inglese dei documenti NIS, che sarà presto disponibile in rete.

Di seguito si riportano alcune considerazioni introduttive sugli elaborati, rinviando ogni ulteriore approfondimento alla loro lettura integrale.

Gruppo di lavoro *Igiene Industriale*

La pianificazione di un'indagine ambientale fonda sulla considerazione dei fattori che influenzano l'esposizione lavorativa: il tipo di lavorazione, la sua ubicazione, la durata, la frequenza, i materiali usati, i sistemi di controllo/abbattimento degli agenti inquinanti ecc. Avendo quale punto di riferimento la norma UNI EN 689, la procedura di valutazione del rischio di esposizione a SLC può essere articolata secondo livelli di complessità crescente: *Valutazione iniziale*, *Analisi di Base* e *Analisi dettagliata*, ad attività lavorativa intrapresa. Quest'ultima è fondata su dati acquisiti sul luogo di lavoro e sull'effettuazione di misurazioni degli agenti di rischio.

Il gruppo di lavoro ha concentrato la propria attenzione sui criteri, i metodi e i requisiti tecnici della valutazione della esposizione professionale a SLC evidenziando caratteristiche e criticità delle fasi di campionamento e di analisi in cui tale valutazione si articola. Il documento prodotto rappresenta un aggiornamento di quello elaborato nel 2005 e tiene conto della intercorsa emanazione del D.lgs 81/2008 e s.m.i., delle norme tecniche nazionali e internazionali e delle metodiche di campionamento e analisi della SLC elaborate negli ultimi anni ed ampiamente impiegate in diversi paesi europei e negli Stati Uniti.

Di particolare rilevanza è il tema della valutazione delle esposizioni molto contenute da confrontare con valori limite di riferimento particolarmente bassi, come quello individuato dall'ACGIH con la conseguente necessità di adottare campionatori attivi ad elevato flusso di aspirazione.

Gruppo di lavoro *Sorveglianza sanitaria*

Il protocollo predisposto dal NIS si caratterizza per indicazioni che richiamano la continua partecipazione del medico al percorso di valutazione del rischio ed al monitoraggio delle esposizioni. Più che un protocollo da applicare, vuole essere un percorso logico orientato a non effettuare accertamenti che non siano giustificati dai vantaggi per il lavoratore e dalle azioni di prevenzione che può innescare ed evitando quelli superflui, che rappresentano un potente fattore di confondimento rispetto alla reale condizione di salute

dei lavoratori, oltre che un costo improduttivo e, nel caso della radiografia, un possibile detrimento sanitario.

Il documento predisposto dal gruppo di lavoro richiama l'attenzione sul fatto che l'eziologia delle malattie è questione spesso trascurata da chi è impegnato nella diagnosi e cura, ma di fondamentale interesse per chi è impegnato in attività di prevenzione primaria. Le cartelle cliniche, anche nei casi correlabili con il lavoro, presentano una decisa carenza di informazioni anamnestiche lavorative, anche quando, come per la silicosi, la dimostrazione dell'esposizione costituisce elemento diagnostico fondamentale. La raccolta al ricovero d'informazioni utili a valutare la possibile associazione con il lavoro e la ricostruzione, anche solo in termini semiquantitativi, della possibile esposizione a rischio, potrebbe contribuire a superare i limiti che affliggono oggi gli studi di epidemiologia occupazionale ed innescare interventi di prevenzione non tardivi.

Lo stesso strumento è l'unico proponibile per approfondire la conoscenza sul rapporto di causalità fra silice e patologie diverse dalla silicosi, in particolare quelle autoimmuni, ripetutamente segnalato in letteratura, così come per mettere a fuoco il complesso rapporto fra le esposizioni professionali, compresa quella a silice, le esposizioni ambientali e l'evoluzione di molte patologie polmonari.

Gruppo di lavoro *Normativa*

Il gruppo di lavoro ha esaminato le classificazioni di pericolosità della silice elaborate dai principali Organismi scientifici internazionali (IARC, ACGIH, SCOEL) sulla base di studi fondati su sperimentazioni riguardanti, oltre che gli effetti sulla salute umana, anche la presenza nell'ambiente, l'esposizione umana e quella professionale. A tale disamina iniziale è seguita la discussione dei criteri classificativi dettati dal Regolamento (CE) N.1272/2008 (Regolamento CLP).

Attualmente alla silice non è associata una classificazione armonizzata per cui essa è soggetta ad essere classificata a cura del produttore/importatore e registrata presso l'Agenzia Europea delle sostanze chimiche (ECHA). A oggi l'Agenzia ha ricevuto varie registrazioni per la silice sia nella sua forma di quarzo che nella forma cristobalite: molte di esse la classificano come tossica/nociva per inalazione a seguito di esposizioni ripetute (STOT RE categoria 1 se in concentrazione uguale o superiore a 10%, oppure categoria 2 se tra 1 e 10%); altre la classificano come cancerogena certa (1A) o potenzialmente cancerogena per l'uomo (2A).

Anche quando la silice è uno dei componenti di una miscela, si pone il problema della applicabilità dei criteri classificativi del Regolamento CLP: in questo caso è necessario individuare metodi d'analisi idonei a rilevare le concentrazioni minime dell'analita al di sopra delle quali trovano applicazione tali criteri.

L'elaborato del gruppo di lavoro mette in evidenza le ricadute sulla normativa nazionale di salute e sicurezza sul lavoro dell'assenza di una classificazione armonizzata e la conseguente controversa applicazione del Titolo IX del D.lgs 81/08 e s.m.i.. In altri termini, nonostante da tempo la IARC abbia definito, sulla base delle evidenze epidemiologiche, la SLC, nelle sue forme di quarzo e cristobalite, cancerogena certa per l'uomo di Categoria 1, tale evidenza non può essere utilizzata in ambito normativo a causa della mancata classificazione armonizzata europea. Anche l'obbligo di fornire informazioni lungo la catena di approvvigionamento per mezzo della Scheda Dati di Sicurezza (SDS) non sempre è prescrittivo in assenza di una classificazione armonizzata. Al riguardo si fa riferimento al caso delle pietre artificiali, oggetto di approfondimento in un allegato al documento, che nella loro qualità di "articoli" sono esentate dagli obblighi di SDS. Un ulteriore approfondimento è stato elaborato rispetto ad un certo numero di SDS e schede tecniche e/o informative ad oggi elaborate e divulgate per la SLC.

Gruppo di lavoro Ricerca

Da molti anni si ipotizza che sia variabili intrinseche che fattori esterni siano capaci di modificare l'attività biologica della SLC, tanto nel senso di ridurne la potenzialità pneumoconiotica quanto di aumentarla.

Sebbene i fattori che rendono una polvere di silice più o meno patogena debbano ancora essere definiti esattamente, così come i meccanismi molecolari alla base della patogenicità, da una serie di studi sulla variabilità degli effetti patogeni emerge come il solo dato cristallografico riportante il contenuto di SLC in un campione di polvere non sia sufficiente per stimare l'entità del rischio associato alla sua inalazione. Fra le caratteristiche delle polveri di silice potenzialmente coinvolte nei meccanismi patogenetici più recentemente studiate, vi sono: fasi cristalline, morfologia, analisi elementare (fra cui contaminanti in tracce e centri paramagnetici), siti difettivi e metalli paramagnetici in tracce.

Durante i vari processi lavorativi il quarzo può essere sottoposto a macinazione o riscaldamento ed essere miscelato con altri minerali. Pertanto, è ragionevole pensare che polveri che provengono da diversi ambienti di lavoro differiscano tra di loro e da molti dei campioni di quarzo standard correntemente utilizzati negli studi di tossicità. Tuttavia, a oggi, sono disponibili solo pochi dati sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla potenziale tossicità delle polveri originate durante le varie lavorazioni.

Sulla base di queste considerazioni è stato avviato, nel 2009, un vasto progetto di ricerca con lo scopo di fornire elementi più puntuali per la gestione del rischio di esposizione a SLC e di migliorare le conoscenze sui meccanismi di patogenicità. Le attività di ricerca sono state condotte, dal Centro Interdipartimentale "G. Scansetti" per lo Studio degli Amianti e di Altri Particolati Nocivi dell'Università di Torino e dai Dipartimenti di Chimica e di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, in collaborazione con i Dipartimenti di Prevenzione di ASL della Regione Toscana e della Regione Piemonte. I gruppi di ricerca hanno messo a punto ed applicato su un certo numero di campioni di varia provenienza un protocollo di indagine che prevede l'analisi di alcune caratteristiche chimico-fisiche, la valutazione della reattività di superficie e quella della tossicità. Sono stati esaminati campioni di polveri contenenti SLC provenienti da differenti realtà lavorative italiane, con lo scopo sia di studiare alcune delle proprietà chimico-fisiche che possono modularne la tossicità (segnatamente le caratteristiche della superficie in quanto è proprio questa parte della particella ad entrare in contatto con fluidi sia extra che intracellulari e ad interagire con le cellule), sia di valutare la tossicità nei confronti di cellule polmonari, specificatamente dei macrofagi alveolari.

Il documento elaborato dal gruppo di lavoro riporta i risultati dello studio ottenuti nei comparti della ceramica artistica e delle fonderie per la seconda fusione della ghisa unitamente ai risultati preliminari relativi al comparto della lavorazione delle pietre artificiali.

Considerazioni conclusive

Il lavoro di coordinamento del Nis è stato animato dalla convinzione che abbinare al lavoro sul campo con obiettivi di ricerca sia, per la prevenzione, un formidabile strumento di continuo miglioramento di efficacia degli interventi e per la ricerca una grande opportunità per affinare con obiettivi applicativi il proprio lavoro e l'interpretazione dei risultati.

Gli studi epidemiologici, ad esempio, non possono ignorare, fra le caratteristiche delle esposizioni (intensità e durata), anche le variabili chimico fisiche dei materiali contenenti silice, comprese quelle che intervengono a seguito della lavorazione eseguita. L'interazione fra caratteristiche dell'esposizione a silice e risposta biologica sembrano particolarmente complesse ed intricate: basti pensare che la SLC è risultata cancerogena in certe specie di animali da laboratorio (es. ratti) e non in altre (es. topi o criceti) e che i

risultati su un dato tipo di cellule non sono riproducibili su un altro. A poco a poco però il quadro si va chiarendo e, ad esempio, la maggiore patogenicità delle polveri frantumate o abrase di fresco, da lungo tempo sospettata, è ormai universalmente riconosciuta ed associata alla rottura dei legami Si-O (Fubini, 2009).

Ma il problema più urgente resta connesso alle strategie della prevenzione: quale che sia il meccanismo d'azione patologica del quarzo, è necessario ridurre rapidamente le esposizioni professionali, che troppo diffusamente superano ancora livelli a cui si riconosce tuttora collegato il rischio di indurre silicosi. Su questo obiettivo le posizioni di tecnici e ricercatori: NIS, NEPSI e Società Scientifiche condividono la necessità di controllare il livello di esposizione negli ambienti di lavoro attraverso l'adozione di buone prassi impiantistiche e comportamentali che richiedono un impegno, da ciascuno nell'ambito delle proprie attribuzioni. Dalle imprese ci si aspetta attenzione al problema ed azioni di contenimento; dal sistema dei controlli è atteso un contributo alla diffusione della conoscenza del rischio, ma anche la condivisione di standard di riferimento tecnico organizzativi; al NEPSI, anch'esso impegnato nello stimolare l'adeguamento a standard tecnici ed organizzativi, il compito di allargare la platea di aziende che aderiscono al progetto, coinvolgendo anche quelle al momento meno sensibili e cercando di trasformare un adempimento in una opportunità. Si auspica un confronto istituzionale sulla silice, con le parti sociali e con il NEPSI, in modo che il comune obiettivo di ridurre le esposizioni sia perseguito condividendo proposte tecniche e programmi di informazione.

A proposito della sorveglianza sanitaria, per renderla all'altezza della fiducia che molti le attribuiscono come strumento di prevenzione, il NIS orienta verso strumenti diagnostici di più elevata qualità e, soprattutto, verso una pratica sanitaria strettamente connessa con lo studio delle esposizioni e con l'obiettivo del loro contenimento. In nessun modo la sorveglianza sanitaria può essere considerata alternativa ad interventi preventivi di provata efficacia né svincolata dalla valutazione e dalla gestione del rischio.

Fra le questioni tuttora aperte si registra una persistente e scarsa sensibilità nei confronti dei rischi da SLC da parte di imprenditori e lavoratori, ma anche degli stessi operatori della prevenzione. È ampiamente diffusa la convinzione che la silicosi sia malattia del passato, lo scetticismo sull'associazione silice e cancro, l'ignoranza dell'associazione fra silice e malattie autoimmuni, la sottovalutazione delle interazioni fra polveri contenenti silice ed evoluzione di altre patologie polmonari, ma soprattutto la convinzione, solo italiana, che non vi siano più esposizioni a silice degne di attenzione. Il ridotto numero di riconoscimenti assicurativi Inail alimenta questo scetticismo in un circolo vizioso che deve essere spezzato. Quando si ricercano i danni da silice con metodiche diagnostiche adeguate e nei tempi corretti, cioè spesso dopo la cessazione dell'esposizione a rischio, spesso emergono casi nascosti; così come quando si monitorizzano le esposizioni con metodi adeguati, spesso si mettono in evidenza superamenti dei valori limite, non solo di quelli più cautelativi dell'ACGIH.

La ricerca attiva delle malattie professionali fa emergere cluster di danni in settori inattesi: è accaduto nel comparto orafo, fra gli odontotecnici, nel tessile, nella lavorazione di agglomerati, ecc.. Ma le esposizioni più diffuse rimangono quelle in edilizia, settore che anche dal progetto "Monitoraggio silice Italia" animato dal NIS, è risultato uno dei più arretrati rispetto a informazione e formazione sul rischio da SLC, adeguatezza della sorveglianza sanitaria, contenimento della polverosità.

Il NIS ha fornito spunti e supporto a progetti finalizzati nei pubblici Dipartimenti di prevenzione, in particolare in Regione Toscana, che l'attuale contingenza economica rende più difficili. Oggi vi sono i presupposti per lavorare, non solo per la silice, a costruire una nuova rete di professionisti pubblici dedicati ed orientati da precisi programmi di lavoro perché l'intero sistema di gestione della sicurezza e della prevenzione delle malattie

professionali sia efficace e fondato su corrette iniziative nel campo dell'igiene industriale, sia valutativa che gestionale.

La classificazione di cancerogenicità per l'uomo della Silice Libera Cristallina (SLC) da parte della IARC ha sollevato una serie di problemi, ancora oggi non risolti, sull'applicazione delle normative europee e nazionali, sia nel settore commerciale che negli ambienti di lavoro. Il patto sociale che ha visto per la silice, prevalere l'impegno per l'abbattimento delle esposizioni rispetto alla discussione sulla cancerogenicità ha necessità di essere onorato per non rimanere semplice proposizione d'intenti. L'impegno delle aziende sul versante della prevenzione e del rispetto dei limiti d'esposizione (peraltro mai fissati) doveva essere garantito dal NEPSI, ma i risultati concreti non sono mai stati dimostrati, se non per quelle aziende già all'avanguardia rispetto al contenimento dei rischi, le uniche (e non c'è da meravigliarsi) che abbiano aderito al progetto NEPSI; invece, è sostanzialmente fallito, almeno in Italia, il coinvolgimento delle imprese dei settori più a rischio, come l'edilizia, e delle microimprese, quelle meno aggiornate e con lavoratori meno tutelati.

Il prossimo percorso del NIS vede una forte convergenza di progetti con Inail per sfruttare alcuni degli importanti strumenti di cui l'Istituto Assicuratore dispone, fra cui la grande capacità di far filtrare informazioni alle aziende e fornire strumenti di gestione del rischio. Tra questi ultimi è allo studio la creazione di una banca dati delle esposizioni a silice utilizzabile quale strumento di valutazione e gestione del rischio e la collaborazione con Contarp per il portale *Conoscere il rischio*, dove potranno essere accolti e resi disponibili i documenti del NIS.

Fabio Capacci
Coordinatore Network Italiano Silice
Azienda Sanitaria di Firenze
UF PISLL zona Firenze

ACRONIMI

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
DRX	Diffrazione dei raggi X
GSD	Deviazioni geometriche standard
HRCT	High-Resolution Computed Tomography
IARC	Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro
ILO	International Labour Organization
I _R	Indice di rischio
IRTF	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier
LOD	Limite di rivelabilità
LOQ	Limite di quantificazione
MDHS	Methods for the Determination of Hazardous Substances
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
SLC	Silice Libera Cristallina
TC	Tomografia computerizzata
TLV	Threshold Limit Value
TWA	Time Weighted Average
VLE	Valore Limite di Esposizione
WHO	World Health Organization

Capitolo 1

SILICE LIBERA CRISTALLINA: CONSIDERAZIONI IN TEMA DI NORMATIVA

NETWORK ITALIANO SILICE

GRUPPO NORMATIVA

COORDINATORE:

Ludovica Malaguti Aliberti

Stesura e redazione del documento a cura di:

Anna Maria Scibelli	ARPA Piemonte
Bice Fubini	Università Torino Centro Scansetti
Carla Poli	USL 11 Toscana
Claudia Cassinelli	ASL FI1
Diego Rughi	Inail Contarp
Dusca Bartoli	USL 11 Toscana
Emma Incocciati	Inail Contarp
Fabio Capacci	ASL FI 1
Fulvio Cavariani	ASL VT
Ludovica Malaguti Aliberti	Istituto Superiore di Sanità
Marco Fontana	ARPA Piemonte
Marco Mecchia	Inail Contarp
Maria Alessandrelli	Istituto Superiore di Sanità
Mariangela Azzone	ASL AT Piemonte
Orietta Sala	ARPA Emilia Romagna
Patrizia Garofani	ASL Perugia
Roberto Zanelli	ASL AT Piemonte

SOMMARIO

1. Introduzione

2. Classificazione

- 2.1 Classificazione della SLC immessa sul mercato
- 2.2 Classificazioni di Organismi internazionali
- 2.3 Accordi di settore e proposte di classificazione della silice
- 2.4 Classificazione di campioni massivi contenenti silice cristallina respirabile

3. Salute e sicurezza sul lavoro: la Normativa nazionale

4. Informazioni sulla pericolosità di sostanze e miscele:

- 4.1 le Schede di Dati di Sicurezza (SDS),
- 4.2 Fornitura della SDS

5. Conclusioni

Bibliografia

Allegato I

Allegato II

1. Introduzione

La silice è un composto chimico largamente diffuso in natura in forma amorfa e cristallina. Dei polimorfi cristallini della silice (quarzo α , quarzo β , tridimite e cristobalite), il quarzo α – la forma di silice più diffusa e più stabile a pressione e temperatura ambiente; tridimite e cristobalite (nella fase α) sono presenti in forma metastabile nelle rocce di origine vulcanica e nella terra di diatomee, mentre le fase β sono stabili solo ad alte temperature. Numerosi studi condotti sulla silice hanno accertato gli effetti che essa ha sulla salute umana in soggetti esposti, manifestandosi nel quadro patologico tipico della silicosi. Negli studi epidemiologici e tossicologici sugli effetti della silice l'interesse si è concentrato sulla frazione respirabile delle polveri contenenti silice libera cristallina (SLC) in riferimento ad esposizioni ripetute. Gli studi epidemiologici hanno identificato le esposizioni professionali croniche a polveri respirabili come cause di un effetto potenziale sulla salute ed enfatizzato il ruolo della frazione respirabile anche nello studio di *endpoint* quali le malattie polmonari ostruttive croniche e le patologie autoimmuni.

Anche i Comitati scientifici chiamati a valutare gli effetti sulla salute della esposizione a polveri contenenti SLC hanno focalizzato l'attenzione sulla frazione respirabile.

La valutazione degli effetti sulla salute umana dell'esposizione a SLC ha subito nel tempo un'evoluzione in corrispondenza del progredire delle conoscenze scientifiche.

Le prime osservazioni attribuivano alla lesione caratteristica della silicosi, o nodulo silicotico, riscontrabile nella fase iniziale della malattia, la responsabilità dell'instaurarsi, nel tempo, di una fibrosi che distorce la normale struttura polmonare. Successive ricerche condotte anche a livello nazionale hanno attestato che soggetti affetti da silicosi sono più a rischio di tumore polmonare, mentre l'evidenza di un effetto cancerogeno diretto della silice, senza silicosi in atto, è stata ed è tuttora controversa. Il riconoscimento degli effetti cancerogeni della silice *tout-court* è, infatti, ancora oggi, oggetto di ampio dibattito tra i vari Organismi scientifici, come pure in ambito politico e sociale. In tal senso le differenti conclusioni a cui sono approdati i vari studi epidemiologici, già a suo tempo illustrate dall'Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC) nel preambolo al volume 68 edito nel 1997, vanno ascritte non tanto a mancanze o difetti degli studi condotti, quanto piuttosto alla diverse proprietà chimico-fisiche, e di conseguenza nell'impatto con cellule e tessuti, delle diverse sorgenti di SLC.

L'associazione tra malattia silicotica e forme autoimmuni come il lupus, l'artrite reumatoide, la sclerodermia è nota da decenni sulla base di semplici *case-reports*.

Nella monografia citata la IARC ha classificato la silice, nelle forme di quarzo e cristobalite, tra le sostanze cancerogene certe per gli esseri umani (Classe1). Tale giudizio è stato confermato nella successiva monografia n. 100C pubblicata nel 2010, sulla base di una nuova revisione ed aggiornamento della letteratura di merito.

2. Classificazione

2.1 Classificazione della SLC immessa sul mercato

La classificazione delle sostanze pericolose è attualmente disciplinata dal Regolamento 1272/2008/CE (Regolamento CLP) riguardante la classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio delle sostanze e delle miscele. Il CLP, entrato in vigore il 20 gennaio 2009, modifica ed abroga le Direttive 67/548/CEE (DSP: Direttiva Sostanze Pericolose) e 1999/45/CE (DPP: Direttiva Preparati Pericolosi) ed, inoltre, modifica il Regolamento 1907/2006 (Regolamento REACH) relativo a registrazione, valutazione ed autorizzazione delle sostanze chimiche.

Il CLP prevede che le sostanze chimiche e le miscele da immettere sul mercato siano catalogate:

- Utilizzando le classificazioni armonizzate presenti nell'Allegato VI del Regolamento stesso;
- Autoclassificate laddove non esista una classificazione armonizzata.

In caso di autoclassificazione spetta ai fabbricanti, agli importatori e agli utilizzatori a valle identificare i pericoli delle sostanze e delle miscele prima che siano immesse sul mercato. Inoltre, se una sostanza o una miscela è pericolosa, è necessario etichettarla per consentire ai lavoratori e ai consumatori di conoscerne gli effetti prima di manipolarla. Per i soli utilizzatori professionali viene predisposta una Scheda Dati di Sicurezza (SDS) contenente anche informazioni sul corretto utilizzo e sulla gestione dei rischi.

Diversamente da quanto previsto nella Direttiva 67/548 e s.m.i., la classificazione armonizzata è prevista oggi per le sole proprietà CMR (cancerogene, mutagene e tossiche per la riproduzione), sensibilizzanti e per i pericoli per l'ambiente. Le altre proprietà tossicologiche devono essere dichiarate dal produttore/importatore o dal soggetto che le immette per la prima volta sul mercato europeo.

Attualmente né la SLC né alcuno dei suoi polimorfi cristallini presenta la classificazione secondo il Regolamento CLP e per tale motivo l'onere della classificazione è in capo al fabbricante/importatore.

2.2 Classificazioni di Organismi internazionali

Di seguito si riportano brevemente le posizioni della IARC, dell'ACGIH e dello SCOEL. Si sottolinea che ai fini della classificazione della pericolosità della silice, ciascun Organismo scientifico si è espresso sulla base di studi fondati su sperimentazioni riguardanti, oltre che gli effetti sulla salute umana, anche la presenza nell'ambiente, l'esposizione umana e quella professionale.

IARC

Polvere di silice cristallina sotto forma di quarzo o cristobalite

La silice cristallina è stata valutata negli anni 1986 e 2009 dai Working Groups della IARC; attualmente i nuovi dati a disposizione sono stati esaminati ed incorporati nella Monografia 100C.

La silice, o biossido di silicio (SiO_2), è un ossido di metallo del IV gruppo della tavola periodica, presente in natura sia in forma cristallina che amorfa.

Le varie forme di silice cristallina sono: α -quarzo, β -quarzo, α -tridimite, β -tridimite, α -cristobalite, β -cristobalite, keatite, coesite, stishovite e moganite (NIOSH, 2002). La silice è presente per la maggior parte sotto forma di α -quarzo.

Le proprietà chimico-fisiche della silice cristallina sono responsabili dei suoi molteplici utilizzi. Quasi tutta la silice cristallina utilizzata a scopo commerciale si ottiene da fonti naturali ed è categorizzata per uso finale o industriale (IARC 1997; NTP 2005). Le tre principali denominazioni dei prodotti commerciali a base di silice cristallina sono: sabbia e ghiaia, cristalli di quarzo e diatomite.

- *Presenza nell'ambiente:* Raramente keatite, coesite, stishovite e moganite si trovano in natura. I polimorfi, comunemente presenti in rocce e suoli, sono quarzo, cristobalite e tridimite. Queste forme di silice possono essere rilasciate nell'ambiente da sorgenti naturali o antropogeniche. Alcune delle attività antropogeniche possono indurre la trasformazione di una forma polimorfa in un'altra (NIOSH, 2002).
- *Esposizione umana:* L'inalazione di silice cristallina, a seguito dell'utilizzo di prodotti commerciali contenenti quarzo (detergenti, cosmetici, argille, smalti, lettieri, vernici, mastice, stucco, malta) risulta essere la via principale di esposizione non professionale (*general population*). L'esposizione può anche avvenire tramite l'ingestione di acqua potabile contenente particelle di quarzo. Non sono disponibili dati quantitativi né in merito all'esposizione inalatoria né a quella tramite ingestione (IARC, 1997; WHO, 2000).
- *Esposizione occupazionale:* A causa della vasta presenza naturale nella crosta terrestre e agli ampi usi di materiali che la contengono, i lavoratori possono essere esposti a silice cristallina respirabile in una grande varietà di settori occupazionali (IARC 1997). Le principali attività industriali che comportano un'esposizione a silice cristallina riguardano il "movimento terra", l'estrazione in cava e mineraria, la demolizione di opere murarie, la manipolazione o l'uso di sabbia e di altri materiali contenenti silice cristallina (ad esempio processi di fonderia, come la fusione, sabbiature, produzioni di vetro, ceramica, abrasivi, cemento). Le stime sul numero di lavoratori potenzialmente esposti alla silice cristallina respirabile e presenti nella Monografia sono state calcolate dal NIOSH per gli USA e dalla CAREX per l'Europa.
- *Effetti cancerogeni negli esseri umani: cancro del polmone*

Nella Monografia IARC n. 68 del 1997, numerosi ma non tutti gli studi esaminati dimostravano un accrescimento del tumore polmonare: la non-uniformità dei risultati era prevedibile in quanto collegata al vasto *range* di popolazioni e di casi di esposizione studiati. Nel complesso, tuttavia, i risultati delle indagini epidemiologiche supportano un'associazione tra cancro del polmone e silice cristallina (α -quarzo e cristobalite) derivante da un'esposizione professionale per via inalatoria.

Nella Monografia 100C del 2010, la valutazione è principalmente incentrata su studi che quantificano le esposizioni professionali a polvere di silice cristallina (quarzo e cristobalite). L'aver stabilito una relazione tra esposizione e risposta ha fornito la prova essenziale sulla causa; inoltre la disponibilità di dati quantitativi sull'esposizione a silice cristallina, e sulle altre esposizioni rilevanti ha facilitato la corretta valutazione del rapporto esposizione/risposta in presenza di potenziali fattori confondenti. Oltre al focus sulla relazione quantitativa esposizione/risposta, è stata elaborata una sintesi dei risultati inerenti il cancro polmonare basata su otto

meta-analisi¹ pubblicate. Di queste meta-analisi, sette implicano il rischio totale e riassumono le informazioni derivanti dai molti studi che non considerano la relazione quantitativa esposizione/risposta, mentre l'ottava è un meta-analisi del rapporto esposizione/risposta. Poiché il precedente *IARC Working Group* si era preoccupato del fatto che i differenti contesti di esposizione (inclusi il tipo di industria e i diversi polimorfi della silice) potessero o meno dar luogo a differenti rischi di cancro, nella Monografia 100 C la valutazione è stata suddivisa in sezioni sulla base del contesto industriale nel quale si verifica l'esposizione alla silice cristallina respirabile. Come nel caso di altre valutazioni, i dati provenienti da studi *community-based* non sono stati inclusi mentre lo sono stati quelli basati su persone affette da silicosi.

Le conclusioni sulla rilevanza del cancro del polmone e l'esposizione alla silice cristallina derivano da cinque principali settori industriali: ceramica, farina fossile, estrazione di minerali, cave, sabbia e ghiaia. Di questi, a causa dei fattori confondenti, i settori con il minor potenziale sono quelli che comportano l'estrazione e la lavorazione di sabbie, ghiaia e farina fossile. Nei sopra citati ambiti industriali, la maggior parte degli studi caratterizzati da esposizioni quantitative riportano l'associazione tra l'esposizione alla silice cristallina ed il rischio di cancro ai polmoni: i risultati sono supportati da studi che tuttavia mancano dei valori di esposizione quantitativa. I risultati degli altri settori industriali (ceramica, estrazione di minerali) supportano le conclusioni generali anche se alcuni studi rilevano la possibile influenza di arsenico, radon, o IPA quali fattori confondenti.

La prova più forte a sostegno della cancerogenicità polmonare della silice cristallina viene dalla "pool-analisi" e dalle "meta-analisi". La "pool analysis" ha dimostrato un chiaro rapporto esposizione/risposta, mentre tutte le meta-analisi, sebbene dipendano da diversi studi in attesa di conclusione, hanno fortemente ribadito un effetto complessivo di esposizione alla polvere di silice cristallina. Tumori diversi da quello del polmone non sono stati altrettanto accuratamente studiati. In molti casi i risultati sono stati riportati marginalmente nell'ambito degli studi focalizzati sul cancro al polmone e raramente i dati presenti prendevano in esame il rapporto esposizione/risposta alla silice cristallina.

- *Valutazione finale*

Vi è sufficiente evidenza circa la cancerogenicità per l'uomo della SiO₂ cristallina sotto forma di quarzo o di cristobalite. La silice cristallina respirabile, sotto forma di quarzo o di cristobalite, provoca il cancro del polmone.

Vi è sufficiente evidenza in animali da esperimento circa la cancerogenicità delle polveri di quarzo respirabili.

Vi è limitata evidenza in animali da esperimento sulla cancerogenicità della polvere respirabile di tridimite e della polvere respirabile di cristobalite.

La silice cristallina respirabile, sotto forma di quarzo o di cristobalite, è cancerogena per gli esseri umani (Gruppo 1).

La revisione della monografia IARC non ha sortito effetti a livello legislativo europeo ai fini della protezione della salute umana a causa della mancata classificazione della SLC nelle sue forme di quarzo (CAS n. 14808-60-7 e EC number 238-878-4) e di cristobalite (CAS n. 14464-46-1, EC number 238-455-4).

¹ La metanalisi si basa su una metodologia clinico-statistica quantitativa che permette di combinare i dati di più studi, generando un unico dato conclusivo.

ACGIH, NIOSH, OSHA

Da tempo la ACGIH ha individuato un valore limite di esposizione a SLC per la tutela della salute dei lavoratori. Tale valore, che prima del 2000 si attestava a $0,1 \text{ mg/m}^3$, è stato abbassato a $0,05 \text{ mg/m}^3$ e successivamente, dal 2007, a $0,025 \text{ mg/m}^3$ sulla base delle più recenti conoscenze scientifiche ed osservazioni epidemiologiche.

Il TLV-TWA è il valore individuato sulla base di studi che riportano l'insorgenza di silicosi 1/1, o superiore, nel 5% dei lavoratori che hanno subito una esposizione cumulativa di $2 \text{ mg/m}^3/\text{anno}$, valore che, normalizzato a 40 anni d'esposizione lavorativa, conduce proprio a $0,05 \text{ mg/m}^3$. Più recentemente, per escludere anche questo rischio residuo, è stato proposto un valore pari alla metà di $0,05 \text{ mg/m}^3$ introducendo, peraltro, non poche criticità connesse al monitoraggio e alla quantificazione dei bassi livelli di tale analita.

Sempre negli Stati Uniti, il NIOSH propone da tempo un limite di esposizione raccomandato (REL) di $0,05 \text{ mg/m}^3$, ed anche l'OSHA ha già presentato la documentazione per ottenere il dimezzamento dell'attuale limite, fissato per l'industria fin dal 1971, in $0,1 \text{ mg/m}^3$.

Vi sono inoltre valutazioni di altri Enti/Agenzie/Comitati, quali:

- il WHO ha prodotto ed aggiornato al 2012 nell'ambito del *International Chemical Safety Card*, -la ICSC n. 0808 curata da ILO e CIS di seguito menzionata:
 - GHS Classification
 - Signal: Pericolo
 - Può provocare cancro se inalato
 - Provoca danni ai polmoni in caso di esposizione prolungata o ripetuta se inalato
- sotto l'egida del programma WHO IRIS² è stato pubblicato il documento "*Crystalline silica, quartz*", che esegue un'accurata revisione critica degli studi di cancerogenicità del quarzo.
- il National Toxicology Program (NTP - USA), nel 9° Rapporto del sottocomitato per i cancerogeni (2000), riporta la dizione " noto per essere cancerogeno per l'uomo".

SCOEL

La Direttiva Europea 80/1107/EC, emendata dalla Direttiva 88/642/EEC relativa alla protezione dei lavoratori dai rischi di esposizione ad agenti chimici fisici e biologici, ha introdotto nella legislazione europea l'obiettivo di stabilire limiti di esposizione occupazionali, che debbono essere garantiti in tutti gli Stati dell'Unione³. Allo scopo quindi di rendere omogenea la tutela della salute dei lavoratori esposti ad agenti chimici pericolosi, la Commissione Europea ha istituito lo *Specific Expert Group* (SEG) che successivamente cambiò il proprio nome in SCOEL.

Le suddette Direttive avevano identificato gli *Indicative Limit Values* (ILVs). Il loro valore doveva essere fondato su robuste evidenze scientifiche che tenessero conto della forza probante dei dati e dell'affidabilità degli studi desunti da appropriata documentazione scientifica. Lo SCOEL ha quindi avuto il compito di individuare, per specifiche sostanze, il più alto livello di esposizione per il quale, secondo il giudizio degli esperti del Comitato, non sia possibile osservare effetti sulla salute. Il lavoro dello SCOEL è quindi quello di

² Pubblicata sotto l'egida dell'*Environment Programme* delle Nazioni Unite, dell'ILO e del WHO e prodotta nel contesto dell'*Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals*

³ Prima dell'emanazione di tali Direttive, nel corso del tempo, alcuni Stati avevano autonomamente individuato già da tempo valori limite di esposizione da applicare nelle proprie realtà lavorative.

produrre documentazione per proporre Raccomandazioni alla Commissione indicanti valori limite di esposizione "health based"⁴.

Già nel 2003 lo SCOEL ha analizzato la silice per individuare le più idonee misure di prevenzione per la salute dei lavoratori e per fissare un valore limite di esposizione professionale. Nel 2004, in accordo alla propria procedura di Comitato, lo SCOEL ha proposto per la silice un OEL professionale pari a 0.05 mg/m³. La Commissione Europea non ha a tutt'oggi recepito in una Direttiva tale valore.

2.3 Accordi di settore e proposte di classificazione della silice

Il primo Accordo Europeo multisettoriale relativo alla protezione dei lavoratori rispetto ai rischi connessi alla manipolazione della silice cristallina è stato siglato nel 2006 all'interno del NEPSI (*European Network for Silica*) coinvolgendo lavoratori e parti datoriali di 14 diversi settori industriali⁵. L'Accordo ha prodotto lo strumento del *Social Dialogue Agreement*, in forza degli articoli 138 e 139 del Trattato UE, che consentirebbe ai soggetti facenti parte del tavolo di discussione di poter emanare atti di valenza normativa.

Tra le Associazioni di industrie interessate al problema dell'esposizione professionale a silice (produttori di vetro, ceramiche, vernici, cemento, pietre naturali, fonderie ecc), l'IMA-Europe (*European Industrial Minerals Association*), un'associazione che riunisce circa 500 aziende, essenzialmente di piccole e medie dimensioni, attive a livello europeo, ha presentato una propria proposta di classificazione che è stata favorevolmente accolta da molte imprese del settore. In un suo *Position Paper*, IMA ha infatti adottato per la silice cristallina respirabile l'assunzione che sia tossica per organo bersaglio e per effetto di esposizioni ripetute per via inalatoria, assumendo, nello specifico, la seguente classificazione per quarzo e cristobalite:

- STOT RE 1, se la frazione respirabile è presente in concentrazioni $\geq 10\%$;
- STOT RE 2, se la frazione respirabile è presente in concentrazioni comprese nell'intervallo ≥ 1 e $< 10\%$;
- Nessuna classificazione, come sostanza o come componente di miscela, se la frazione respirabile è presente in concentrazioni $< 1\%$.

Nel Regolamento CLP (Allegato I, 3.9) la Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta (STOT RE) indica una tossicità specifica per organi bersaglio risultante da un'esposizione ripetuta a una sostanza o miscela. Come riportato nella Tabella 3.9.1 dell'Allegato I, la categoria 1 indica una tossicità grave della sostanza o che la sostanza è ritenuta in grado di provocare severa tossicità nell'uomo, e la categoria 2 indica effetti nocivi sull'uomo dimostrati in base a dati su animali. La Tabella 1 riporta in modo sintetico i criteri per la categoria 1 e per la categoria 2. Sono compresi tutti gli effetti significativi per la salute che possono alterare le funzioni di organi bersaglio, reversibili o irreversibili, immediati e/o ritardati.

Dal punto di vista strettamente tossicologico sono considerate significative le alterazioni che riguardano la struttura/funzione di un tessuto o di un organo o che producono importanti modificazioni biochimiche o ematologiche di un organo e che assumono rilievo

⁴ Sono *health based* i valori che potrebbero essere stabiliti per tutte quelle sostanze per le quali, attraverso un attento studio di tutti i dati di letteratura disponibili, è possibile stabilire una dose soglia al di sotto della quale l'esposizione per 8 ore giornaliere, per 40 ore settimanali, non provoca effetti avversi per la salute.

⁵ "Accordo sulla protezione dei lavoratori attraverso la corretta manipolazione ed utilizzo della silice cristallina e dei prodotti che la contengono". G.U. dell'Unione Europea C/279/2 del 25 febbraio 2006. L'accordo è entrato in vigore il 25 ottobre 2006.

per la salute umana. Come già evidenziato, allo stato attuale, né la SLC né alcuno dei suoi polimorfi cristallini presenta la classificazione secondo il Regolamento CLP.

L'inventario delle classificazioni e delle etichettature dell'ECHA, l'Agenzia europea delle sostanze chimiche che gestisce gli aspetti tecnici, scientifici e amministrativi del sistema REACH, riporta le attuali classificazioni per la silice cristallina nelle forme quarzo e cristobalite notificate da fabbricanti ed importatori. Al marzo 2014 il numero di notifiche all'Inventario risultavano pari a 2150.

Categoria 1	Sostanze che causano un effetto tossico significativo nell'uomo o che, sulla base dell'evidenza degli studi su animali, possono essere considerate in grado di causare un effetto tossico sull'uomo a seguito di esposizioni ripetute. Le sostanze sono classificate in categoria 1 sulla base di: - evidenza attendibile e di buona qualità derivante da "human cases" o da dati epidemiologici - osservazioni ottenute da studi sperimentali appropriati che hanno evidenziato effetti tossici significativi o severi di rilievo per la salute umana, generalmente osservati a basse concentrazioni di esposizione.
Categoria 2	Sostanze che sulla base dell'evidenza degli studi su animali, possono essere considerate pericolose per la salute umana a seguito di esposizioni ripetute. Le sostanze sono classificate in categoria 2 sulla base di osservazioni ottenute da studi sperimentali appropriati, che hanno evidenziato effetti tossici di rilievo per la salute umana, generalmente osservati a moderate concentrazioni di esposizione.

Tabella 1 - Criteri per la classificazione STOT-RE di una sostanza/miscela secondo il Regolamento CLP

Per ciò che riguarda specificamente il quarzo (EC No. 238-878-4), allo stato, sembrano prevalere le seguenti notifiche:

- STOT RE 1;
- STOT RE 2;
- Carc 1 A STOT RE 1 STOT SE 1;
- Acute Tox 4 STOT RE 2.

anche se un congruo numero di aziende non classifica in alcun modo i prodotti contenenti quarzo (Tabella 2). Si osserva come la maggioranza dei produttori e fornitori ha classificato la silice cristallina nella sua frazione respirabile (quarzo) come tossica/pericolosa per inalazione a seguito di esposizioni, dose singola e ripetute, a fronte di 20 notifiche aggregate che la classificano come cancerogena o potenzialmente cancerogena per l'uomo e 4 che la classificano per tossicità acuta 4; le notifiche di "non classificazione" sono pari a 458.

CLASSIFICAZIONE Quarzo (SiO ₂)	Codice Hazard Statement	Pittogramma	Numero Notifiche Aggregate	Numero totale Notificanti
Carc. 1A	H 350	GHS 08 Dgr	2	137
Carc. 1B	H350	GHS 08 Dgr	1	10
Carc. 2	H 351	GHS 08 WNG	2	27
Tox acuta 4	H 332	GHS 07 WNG	3	3
STOT SE 2	H 371	GHS 08 Dgr	1	4
STOT RE 1	H 372	GHS 08 Dgr	22	640
STOT RE 2	H 373	GHS 08 Dgr	26	731
Eye Irr. 2	H319	GHS 07 WNG	1	2
Carc. 1A STOT SE 1	H 350 H 370	GHS 08 Dgr	2	17
Carc. 1A STOT SE 2	H 350 H 371	GHS 08 Dgr	1	5
Carc. 1A STOT RE 1	H 350 H 372	GHS 08 Dgr	3	15
Carc. 1A STOT RE 2	H 350 H 373	GHS 08 Dgr	1	34
Carc. 2 STOT RE 1	H 351 H 372	GHS 08 WNG	1	18
Carc. 2 STOT RE 2	H 351 H 373	GHS 08 WNG	1	18
Carc. 1A STOT SE 1 STOT RE 1	H 350 H 370 H 372	GHS 07 GHS 08 WNG	5	10
Tox acuta 4 STOT RE 1	H 332 H373	GHS 07 WNG	1	12
Tox acuta 4 STOT RE 2	H 332 H373	GHS 07 WNG	1	1
Tox acuta 4 Carc. 1A STOT RE 1	H 332 H 350 H 372	GHS 07 GHS 08 WNG	1	1
Tox acuta 4 Muta. 2 Carc.2	H 332 H 341 H 351	GHS 07 GHS 08 WNG	1	18
Skin irrit. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3 STOT RE 2	H315 H319 H335 H373	GHS 07 GSH 08 WNG	1	1
Non Classificate	/	/	/	458

Totale 2159

Tabella 2 - Classificazione ed etichettatura secondo ECHA: notifiche per il quarzo, aggiornamento: marzo 2014

2.4 Classificazione di campioni massivi contenenti silice cristallina respirabile

Se la silice è presente come componente di una miscela, si pone il problema di individuare metodi d'analisi idonei a rilevare le concentrazioni minime dell'analita al di sopra delle quali trovano applicazione i criteri classificativi dettati dal Regolamento CLP. Si è già detto che perché una miscela sia classificabile come STOT RE di categoria 1, il valore della sua concentrazione deve essere uguale o superiore al 10% mentre perché sia classificabile come STOT RE di categoria 2, il valore della sua concentrazione deve essere compreso tra 1 e 10%. Non è invece classificabile come pericolosa per l'uomo se presente in percentuale inferiore all'1%.

Infine, nel caso le miscele contenenti SLC respirabile siano classificate Carc 1A, il tenore di SLC respirabile da quantificare deve essere non inferiore allo 0,1%. Quindi, il metodo per la misura della concentrazione di quarzo o cristobalite in un materiale deve stabilire se la concentrazione di SLC respirabile è superiore al 10%, 1% o 0,1% a seconda del tipo di classificazione.

Secondo le indicazioni dettate dalla norma UNI EN 482:2012, un metodo analitico dovrebbe essere in grado di misurare una frazione pari a 1/10 del valore di riferimento con un'incertezza di misura $\leq 50\%$.

A rigore, la UNI EN 482 si riferisce al confronto tra i risultati di misure di concentrazioni di vapori, particolato o delle relative miscele aerodisperse e valori limite ma, per estensione, queste caratteristiche prestazionali minime del metodo analitico possono essere considerate valide anche per campioni di tipo massivo. Pertanto, per le classificazioni sopra riportate, bisognerebbe verificare se il metodo di misura adottato possa misurare tenori di quarzo o cristobalite nella frazione respirabile fino all'1%, allo 0,1% e allo 0,01% in peso, rispettivamente per le tre proposte di classificazione sopra indicate.

Come anticipato, solo la frazione respirabile della polvere aerodispersa, ossia la frazione in massa delle particelle inalate che penetra nelle vie respiratorie non ciliate (UNI EN 481), ha rilevanza sanitaria nel caso del quarzo e della cristobalite. Dimensioni granulometriche diverse non sono ritenute in grado di comportare condizioni di pericolo tali da richiedere la classificazione di quarzo o cristobalite o della miscela che li contenga.

Nella norma UNI EN 481, però, il concetto di "frazione respirabile" riguarda specificamente le particelle aerodisperse in atmosfera. Finché il materiale in polvere non viene sollevato creando una nube di particelle in sospensione, la polvere non può essere respirata e non può essere campionata per definirne la "respirabilità".

È opportuno ricordare che il comportamento di un materiale in polvere non dipende unicamente da forma e dimensioni delle particelle, ma anche dall'umidità ambientale e dalla natura dei legami di adesione fra le particelle del materiale. Non risultando possibile dal punto di vista sperimentale tenere in considerazione i fenomeni di agglomerazione del materiale in polvere, sembra ragionevole considerare "libera" ogni singola particella, e potenzialmente disponibile per l'inalazione, anche se evidentemente in molte situazioni tale assunzione non è realistica.

Per la quantificazione della frazione potenzialmente respirabile di un materiale, di fatto, non esistono metodi in grado di misurarla che abbiano significato identico a quello proposto dalla norma UNI EN 481. Sarà quindi necessario adottare un metodo che si avvicini alle indicazioni della norma secondo la quale la convenzione respirabile è descritta in termini di "efficienza" e la curva che la descrive rappresenta, per ciascun valore del diametro aerodinamico, il rapporto fra la concentrazione in massa delle particelle respirabili e la concentrazione in massa delle particelle aerodisperse totali che si vengono a trovare in prossimità del naso e della bocca.

L'IMA ha messo a punto il metodo SWeRF⁶ per la quantificazione della frazione respirabile in una polvere. In uno step successivo, tramite determinazione analitica di quarzo e cristobalite nella frazione respirabile raccolta attraverso il test SWeRF, si giunge all'obiettivo di determinare la SLC respirabile presente nella sostanza o miscela. Il metodo è stato presentato al *CEN-CENELEC Management Centre*, per l'approvazione come norma europea. Il procedimento è ancora in corso, ma appare evidente, per le problematiche precedentemente evidenziate, che almeno il termine "potenziale" debba essere aggiunto nella definizione, oppure che si debba ricorrere ad una diversa definizione, in quanto il metodo non fornisce previsioni su come il materiale in polvere si disperderà in atmosfera, ma lo caratterizza dal punto di vista granulometrico.

Per la determinazione SWeRF sono previsti due procedimenti alternativi:

- a) analisi granulometrica della polvere (senza separazione e raccolta della frazione di polvere respirabile) e calcolo teorico in base alla funzione di probabilità della norma UNI EN 481;
- b) sedimentazione della polvere in un liquido, raccolta della polvere "potenzialmente" respirabile, determinazione gravimetrica della massa e calcolo della concentrazione.

La determinazione della frazione respirabile potenziale di SLC nel materiale può essere fatta applicando i metodi classici della diffrazione dei raggi X (DRX) o dell'infrarosso (IR), ai quali il metodo SWeRF rimanda. L'analisi potrebbe essere effettuata:

- A. Su un campione di polvere tal quale: in questo caso il metodo è valido solo se si può assumere che la concentrazione di SLC nella frazione respirabile sia la stessa che nel tal quale;
- B. Sul campione di polvere respirabile raccolto per sedimentazione della polvere totale;
- C. Se si impiega la DRX come tecnica d'analisi, il procedimento proposto si dimostra sufficientemente affidabile nel caso di classificazioni STOT RE1 o RE2, che implicano concentrazioni di polveri di SLC respirabile maggiori o uguali all'1%. Nel caso, invece, di classificazione come cancerogena (Carc 1 A) il metodo potrebbe non garantire un margine di misura adeguato alla determinazione del limite di concentrazione dello 0,1% previsto per questa categoria.

Nella tabella 3 sono riportati i valori limite di esposizione professionale attualmente adottati in alcuni paesi europei ed extraeuropei. I valori sono espressi in mg/m³.

⁶ Size-Weighted Respirable Fraction

3. Salute e sicurezza sul lavoro: normativa nazionale

Nelle lavorazioni in cui è prevista la presenza di SLC respirabile è necessario valutare il rischio e provvedere alla sua gestione, abbattendo o comunque limitando la diffusione in aria delle polveri contenenti tale sostanza per ridurne il suo effetto nocivo.

Tenuto conto dell'attuale classificazione della SLC, le istanze relative alla tutela della salute in ambito lavorativo e agli aspetti di prevenzione, trovano oggi rispondenza nel D.lgs. 81/2008 e s.m.i. agli artt. 224 e 225 del Capo I "Protezione da agenti chimici", Titolo IX, dove si fa riferimento esplicito: 1) alle misure e ai principi generali per la prevenzione dai rischi di esposizione a sostanze pericolose e 2) alle misure specifiche di prevenzione e protezione da adottare per limitare tale rischio (ad es.: sostituzione della sostanza, progettazione di processi produttivi, misure organizzative e di protezione collettiva ed individuale e sorveglianza sanitaria).

Nonostante la classificazione IARC, non vi è attualmente per la SLC una chiara corrispondenza ai criteri di classificazione per le sostanze cancerogene o mutagene di categoria 1A e 1B previste nell'Allegato I del Regolamento CLP. Sul tema, al momento non esiste inoltre una Direttiva europea recepita dallo Stato Italiano o una Normativa Nazionale o Regionale che identifichi, per la silice, una modalità di esposizione cancerogena come sostanza, preparato o processo di cui all'Allegato XLII del D.lgs. 81/2008 e s.m.i.

In estrema sintesi, si può affermare che la normativa nazionale in tema di salute e sicurezza sul lavoro, di derivazione europea, non può trattare la SLC alla stregua di sostanza cancerogena in assenza di una classificazione armonizzata.

Il recepimento delle direttive comunitarie riguardanti gli agenti chimici pericolosi e gli agenti cancerogeni e mutageni definisce anche i limiti al di sopra dei quali è vietata l'esposizione lavorativa, alimentando anche gli Allegati XXXVIII e XLII del D.lgs. 81/2008 e s.m.i. contenenti, rispettivamente, un elenco di valori limite di esposizione professionale per agenti chimici ed un elenco di sostanze, preparati e processi cancerogeni e mutageni. Allo stato attuale la silice non è ricompresa nell'elenco di cui agli Allegati.

Nazione	QUARTZ CAS: 14808-60-7	Cristobalite CAS: 14464-46-1
Australia	0,1 (frazione respirabile)	0,1
Austria	0,15 (aerosol respirabile)	
Belgio	0,1	0,05
Canada Ontario	0,1 (frazione respirabile)	0,05 (frazione respirabile)
Canada Quebec	0,1	
Danimarca	0,3 (aerosol inalabile) 0,1 (frazione respirabile)	0,15
Francia	0,1 (aerosol respirabile)	0,05 (aerosol respirabile)
Germania		
Ungheria	0,15 (aerosol respirabile)	0,15 (aerosol respirabile)
Irlanda	0,1 (frazione respirabile)	0,1 (frazione respirabile)
Italia		
Nuova Zelanda	0,2 (frazione respirabile)	0,1 (frazione respirabile)
Cina Repubblica Popolare	1	
Singapore	0,1 (aerosol respirabile)	0,05 (aerosol respirabile)
Spagna	0,1	0,05 (frazione respirabile)
Corea del Sud	0,05	0,05 polvere respirabile
Svizzera	0,15 (aerosol respirabile)	0,15 (aerosol respirabile)
Svezia	0,1 (aerosol respirabile)	0,05 (frazione respirabile)
Paesi Bassi	0,075 (polvere respirabile)	0,075 (polvere respirabile)
USA NIOSH	0,05	0,05
Gran Bretagna	0,1	0,1

Tabella 3 - valori limite di esposizione professionale (in mg/m^3) attualmente adottati in alcuni paesi europei ed extraeuropei

4. Informazioni sulla pericolosità di sostanze e miscele

4.1 Schede di Dati di Sicurezza (SDS)

Il Titolo IV del Regolamento REACH mira a definire le informazioni che i produttori/importatori hanno l'obbligo di comunicare agli utilizzatori professionali per mezzo delle Schede Dati di Sicurezza (SDS) nell'ambito di un sistema di relazione "up and down" (catena di approvvigionamento).

Le SDS sono oggi regolamentate dall'articolo 31 del REACH. Il valore della SDS come strumento per la trasmissione delle informazioni lungo la catena di approvvigionamento, sottolineato nelle considerazioni introduttive del Regolamento stesso, viene ripreso infatti anche dal punto 40 dei "consideranda" iniziali del Regolamento CLP.

La relazione tra i due Regolamenti è stretta e complementare. Il Regolamento CLP modifica il Regolamento REACH in vari modi e ha impatto su tutte le normative che si rifanno ai criteri di classificazione, riguardanti sia gli ambienti di lavoro sia le norme a valle. Tuttavia va sottolineato che il CLP non entra nel merito della struttura della SDS ma modifica le disposizioni dell'art. 31 e dell'Allegato II per emendare il Regolamento REACH al linguaggio del *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* (GHS-ONU) e alle scadenze del Regolamento CLP.

L'Allegato II del Regolamento 1907/2006 descrive le informazioni da includere nelle 16 sezioni di una SDS. Tale allegato è stato sostituito nel 2010 dal Regolamento 453/2010 allo scopo di rendere coerenti le SDS al Regolamento CLP (nuovi pittogrammi, frasi di pericolo H, consigli di prudenza P) e di armonizzare, per quanto possibile, la guida alla redazione delle SDS a quella del GHS.

4.2 Fornitura della SDS

Relativamente alla fornitura delle SDS le regole non cambiano rispetto alla normativa pre-REACH: la SDS continua a dovere essere predisposta per sostanze e preparati classificati pericolosi per l'uomo o l'ambiente. La SDS va fornita obbligatoriamente su richiesta di un utilizzatore professionale (Art. 31.3 del REACH) per preparati non classificati pericolosi, ma contenenti componenti pericolosi al di sopra di una determinata soglia. Attualmente la soglia di preoccupazione che fa scattare questi obblighi è l'1% in peso (per solidi e liquidi) o 0,2% in volume (per i gas) per sostanze pericolose o sostanze che hanno un valore limite di esposizione professionale comunitario. La soglia si abbassa allo 0,1% per sostanze altamente preoccupanti quali, ad esempio, sensibilizzanti di categoria 1, Cancerogene, Mutagene, Tossiche per la riproduzione e altre sostanze presenti nella *Candidate List* (art. 59 del REACH). Questo nuovo obbligo nella fornitura della SDS su richiesta deriva dall'articolo 59 del Regolamento CLP, che modifica l'articolo 31.3.. L'obbligo decorre dal 1 giugno 2015 per le miscele.

Di seguito si riportano le sezioni della SDS e le relative sottosezioni con breve descrizione dei contenuti.

SEZIONE 1: Identificazione della sostanza o della miscela e della società/impresa.	Viene introdotta la nuova sottosezione 1.1. L'identificatore di prodotto va segnalato secondo l'art. 18, paragrafo 2 del Regolamento CLP secondo le indicazioni dell'etichetta nella/e lingua/e ufficiale/i dello o degli Stati membri in cui la sostanza è immessa sul mercato, a meno che lo o gli Stati membri in questione non abbiano preso altri provvedimenti. Per sostanze soggette a registrazione va indicato il numero di registrazione che era stato introdotto dal Regolamento REACH; la novità è che le quattro cifre finali del numero di registrazione possono essere omesse da un distributore o da un utilizzatore a valle. Tuttavia, la tracciabilità va mantenuta e il numero di registrazione completo deve essere reso disponibile entro 7 giorni in caso di richiesta da parte dell'Autorità competente. È possibile fornire un'unica SDS per un intervallo di miscele simili ma, in questo caso, la SDS deve includere i nomi di tutte queste miscele. Una novità è anche l'inclusione nella sezione 1.2 degli "Usi sconsigliati dal fornitore", per i quali deve essere fornita l'indicazione del motivo. In precedenza tale informazione era riportata nella sezione 16. Nella sezione 1.4 "Numero telefonico di emergenza" il riferimento specifico all'azienda è eliminato mentre diventa obbligatorio inserire, se esiste, il numero dell'Organismo di consulenza ufficiale che in Italia è rappresentato dai Centri Antiveleno (CAV) accreditati.
SEZIONE 2: Identificazione dei pericoli Per quanto riguarda la classificazione, vengono richieste informazioni diverse a seconda dell'Allegato.	La novità di rilievo è che nell'Allegato I, al paragrafo 2.1 "Classificazione della sostanza o della miscela" per le sostanze è obbligatorio riportare la doppia classificazione (sia secondo la direttiva 67/548 sia in base al Regolamento CLP); questo obbligo si applica nel periodo compreso tra il 1 dicembre 2010 e il 1 giugno 2015. Per le miscele va riportata la classificazione secondo le regole dettate dalla direttiva 1999/45/CE. Il testo completo della classificazione sarà riportato per esteso nella sezione 16. Nell'Allegato II, al paragrafo 2.1 "Classificazione della sostanza o della miscela" sia per le sostanze sia per le miscele è obbligatorio riportare la classificazione secondo il Regolamento CLP. Il testo completo della classificazione sarà riportato per esteso nella sezione 16. Nella sottosezione 2.2 vanno riportati gli "Elementi dell'etichetta" che in precedenza comparivano nella sezione 15. Questa novità deriva dal GHS. Anche per quanto riguarda l'etichetta sono richieste informazioni diverse a seconda dell'Allegato ma, in entrambi i casi, gli elementi dell'etichetta devono riferirsi esclusivamente a un'unica normativa: o alle direttive o al Regolamento CLP. Secondo l'Allegato I per le sostanze l'etichetta va obbligatoriamente riportata secondo il CLP mentre per le miscele va indicata in relazione alla classificazione; pertanto, se volontariamente si è applicato il CLP, si indicherà l'etichettatura corrispondente; in caso contrario l'etichetta sarà indicata secondo la Direttiva 1999/45. Secondo l'Allegato II, sia per le sostanze sia per le miscele, l'etichetta va obbligatoriamente riportata esclusivamente secondo il CLP.
SEZIONE 3: Composizione/informazioni sugli ingredienti.	Il nuovo punto 3.1 "Sostanze" include informazioni specifiche sulla sostanza (purezza, eventuali impurezze, identificatore del prodotto). Il nuovo punto 3.2 "Miscela" include tra le informazioni il Numero di registrazione per ciascuna sostanza riportata nella sezione ad eccezione delle sostanze con una denominazione chimica alternativa (ai sensi dell'art. 24 del Regolamento CLP per le quali vale la medesima opzione sulla tracciabilità prevista al punto 1.1 (comunicazione entro 7 giorni in caso di richiesta da parte dell'Autorità competente). È evidente che nella SDS di una sostanza sarà presente esclusivamente la sottosezione 3.1 mentre nella SDS di una miscela sarà presente esclusivamente la sottosezione 3.2.

SEZIONE 4: Misure di primo soccorso.	Sono introdotte le sottosezioni 4.1 "Descrizione delle misure di primo soccorso", 4.2 "Principali sintomi ed effetti", sia acuti che ritardati e 4.3 "Indicazione dell'eventuale necessità di consultare immediatamente un medico oppure di trattamenti speciali". In questa sezione non si osservano modifiche sostanziali, l'informazione è richiesta in modo più articolato e dettagliato, inoltre in particolare le sezioni 4.2 e 4.3 forniscono specifiche informazioni in precedenza non richieste.
SEZIONE 5: Misure di primo soccorso.	L'informazione è richiesta in modo più articolato e dettagliato e viene introdotta una divisione in sottosezioni 5.1 "Mezzi di estinzione", 5.2 "Pericoli speciali derivanti dalla sostanza o dalla miscela" e 5.3 "Raccomandazioni per gli addetti all'estinzione degli incendi". Vengono forniti alcuni esempi pratici di informazioni quali: "può produrre fumi tossici di monossido di carbonio in caso di combustione "oppure" produce ossidi di zolfo e di azoto in caso di combustione", "raffreddare i contenitori con getti d'acqua".
SEZIONE 6: Misure in caso di rilascio accidentale.	Anche in questa sezione l'informazione è richiesta in modo più articolato e dettagliato e vengono introdotte nuove sottosezioni: 6.1 "Precauzioni personali, dispositivi di protezione e procedure in caso di emergenza", 6.2 "Precauzioni ambientali", 6.3 "Metodi e materiali per il contenimento e per la bonifica". In particolare la sezione 6.1 amplia i contenuti per includere dispositivi di protezione individuale e procedure in caso di emergenza. Inoltre si specifica la necessità di distinguere tra gli interventi da adottare in caso di grandi o piccole fuoriuscite. Viene anche richiesto di effettuare una distinzione nelle precauzioni che devono essere adottate da chi interviene direttamente o indirettamente.
SEZIONE 7: Manipolazione e immagazzinamento.	L'informazione è richiesta in modo più articolato e le tre sottosezioni originali sono ulteriormente suddivise in paragrafi con un maggior livello di dettaglio. In particolare la sezione 7.2 "Condizioni per l'immagazzinamento sicuro", comprese eventuali incompatibilità, viene estesa per includere le incompatibilità legate all'immagazzinamento. La sezione non deve includere le incompatibilità di reazione che vanno indicate nella sezione 10 e si precisa che le raccomandazioni fornite devono essere coerenti con le proprietà fisiche e chimiche riportate nella sezione 9. Per le sostanze e le miscele le raccomandazioni devono riferirsi agli usi identificati riportati nella sottosezione 1.2 e devono essere dettagliate e funzionali. Se è allegato uno scenario di esposizione vi si può fare riferimento.
SEZIONE 8: Controllo dell'esposizione/protezione individuale.	Viene introdotta la nuova sottosezione 8.1 "Parametri di controllo" destinata a descrivere i controlli esistenti quali i valori limite di esposizione professionale comunitari e nazionali. Una novità è rappresentata dalla necessità di inserire i valori limite di esposizione professionale applicabili e/o i valori limite biologici per eventuali contaminanti atmosferici, che si possono generare utilizzando la sostanza o la miscela secondo l'uso previsto.
SEZIONE 9: Proprietà fisiche e chimiche.	La sezione 9.1 richiede informazioni sulle proprietà fisico-chimiche di base incluso lo stato fisico. Va inoltre chiaramente indicato se una sostanza è fornita come nano materiale; ad esempio "Stato fisico: solido (nano materiale)". Se del caso va fatto riferimento ai metodi di prova impiegati e indicate le idonee unità di misura e/o condizioni di riferimento. Se pertinente per l'interpretazione del valore numerico, va indicato anche il metodo di determinazione (ad esempio: "Metodo in vaso aperto/vaso chiuso" nel caso della determinazione del punto di infiammabilità).

SEZIONE 10: Stabilità e reattività.	Le informazioni sono le medesime ma vi è una migliore organizzazione delle richieste incluse in sei sottosezioni che in parte sostituiscono quanto in precedenza era contenuto nelle note. Quando una determinata proprietà non si applica o se non sono disponibili informazioni, vanno forniti i motivi di tale indisponibilità. Le informazioni possono basarsi anche su dati generali relativi a classi o famiglia di sostanze o miscele se rappresentano in modo adeguato il pericolo potenziale della sostanza o della miscela.
SEZIONE 11: Informazioni tossicologiche.	La sezione è suddivisa nella sottosezione 11.1 a sua volta organizzata in ulteriori 13 paragrafi e sottoparagrafi. È obbligatorio fornire informazioni per ogni classe di pericolo elencata e indicare se la sezione si rivolga prevalentemente al personale medico, a professionisti della salute e sicurezza sul lavoro e a tossicologi. Le informazioni sono richieste in forma breve ma completa e comprensibile. Per sostanze soggette a registrazione sono richieste ulteriori informazioni, in forma sintetica, derivate dall'applicazione dei test effettuati per la registrazione, se del caso con riferimento ai metodi. Se la sostanza/miscela non è classificata per una determinata classe di pericolo, deve risultare chiaramente se questo è dovuto a mancanza di dati, impossibilità tecnica di ottenerli o a dati inconcludenti oppure conclusivi ma non sufficienti. In questo caso va utilizzata la dizione "basandosi sui dati disponibili i criteri di classificazione non sono soddisfatti".
SEZIONE 12: Informazioni ecologiche.	La sezione mantiene la suddivisione in sei sottosezioni ma vengono richiesti maggiori dettagli e la mobilità nel suolo è esplicitata in una specifica sottocategoria.
SEZIONE 13: Considerazioni sullo smaltimento.	È stata introdotta una nuova sotto sezione 13.1 "Metodi di trattamento dei rifiuti".
SEZIONE 14: Informazioni sul trasporto.	L'informazione è richiesta in modo più articolato e dettagliato e viene introdotta una divisione in sette sottosezioni. La novità è rappresentata dall'introduzione dell'Accordo europeo sul trasporto internazionale di merci pericolose sulle vie navigabili interne (ADN), dalle norme sul Trasporto alla rinfusa secondo l'allegato II di MARPOL 73/78 e il codice IBC e dalla richiesta di informazioni relative alle Precauzioni speciali per gli utilizzatori durante il trasporto o la movimentazione all'interno o all'esterno dell'azienda.
SEZIONE 15: Informazioni sulla regolamentazione.	La sezione viene ora formalmente suddivisa in due sottosezioni 15.1 "Norme e legislazione su salute, sicurezza e ambiente specifiche per la sostanza o la miscela" e 15.2 "Valutazione della sicurezza chimica". Le informazioni relative alla etichetta sono state spostate nella sezione 2.
SEZIONE 16: Altre informazioni.	L'informazione è richiesta in modo più dettagliato. In particolare se la SDS è stata sottoposta a revisione, va chiaramente indicato dove sono state apportate le modifiche rispetto alla versione precedente della scheda stessa, a meno che tale indicazione non sia fornita altrove, unitamente ad una spiegazione delle modifiche, se del caso. Il fornitore della sostanza o della miscela deve conservare una spiegazione delle modifiche e fornirla su richiesta.

5. Conclusioni

Il quadro normativo di riferimento per l'attuazione delle misure di tutela della salute per l'esposizione a polveri contenenti varie forme di silice è oggi estremamente complesso. Infatti, come descritto, la classificazione delle forme di silice non è compresa nell'allegato VI del Regolamento 1272/2008/CE oggi vigente ai fini della classificazione armonizzata europea. Per tale motivo la silice, nelle sue forme di quarzo e cristobalite, è notificata obbligatoriamente all'ECHA, secondo una autoclassificazione curata dalla azienda che produce o immette sul mercato la sostanza.

Sul versante della normativa su salute e sicurezza sul lavoro, sia in ambito europeo (direttive agenti chimici e Direttiva su agenti cancerogeni e mutageni 98/24 e 37/2004 EC) sia in ambito nazionale (D.lgs. 81/2008 e s.m.i.) non esistono misure speciali in funzione della ben nota pericolosità delle polveri respirabili contenenti silice cristallina. Le esposizioni a SLC ricadono quindi nel Titolo IX, capo I "Protezione da agenti chimici" dello stesso decreto.

Nonostante da tempo la IARC ha definito, sulla base delle evidenze epidemiologiche, la SLC, nelle sue forme di quarzo (CAS n. 14808-60-7 e CE n. 238-878-4) e cristobalite (CAS n. 14464-46-1, CE n. 238-455-4), cancerogena certa per l'uomo Categoria 1, tale evidenza non può essere però utilizzata in ambito normativo a causa della mancata classificazione armonizzata europea (All.VI del Regolamento 1272/2008 CE). Infatti il D.lgs. 81/2008 al Titolo IX, capo II "Protezione da agenti cancerogeni e mutageni" definisce agenti cancerogeni quelli che sono classificati come cancerogeni di Categoria 1A e 1B contenuti nell'allegato VI del Regolamento 1272/2008 CE.

Anche l'obbligo di fornire informazioni lungo la catena di approvvigionamento per mezzo della SDS non sempre è obbligatoriamente prescritta in assenza di una classificazione armonizzata. Al riguardo si fa riferimento al caso delle pietre artificiali descritte in allegato, che nella loro qualità di "articoli" sono esentate dagli obblighi di SDS. Allo scopo di garantire una protezione dei lavoratori esposti alla SLC nei diversi comparti lavorativi, il gruppo di lavoro ha verificato la possibilità di procedere ad una richiesta di classificazione armonizzata per la SLC, sia essa quarzo o cristobalite, per le quali esistono ad oggi il maggior numero di informazioni scientifiche.

Dopo attente analisi delle risultanze scientifiche si è ritenuto più attinente appoggiare la posizione proposta dalla Unione Europea nelle ultime riunioni dell'*Advisory Committee of Safety and Health* per l'individuazione di un aggiornamento della direttiva sugli agenti cancerogeni e mutageni contenente un valore limite occupazionale da recepire obbligatoriamente da parte degli Stati membri.

Bibliografia

- M. Romanelli, F. Di Benedetto, L. Bartali, M. Innocenti, G. Fornaciai, G. Montegrossi, L.A. Pardi, A. Zoleo, F. Capacci - *ESEEM of industrial quartz powders: insights into crystal chemistry of Al defects*. PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS, vol. 39, pp. 479-490, ISSN:0342-1791, 2012
- F. Di Benedetto, F. D'Acapito, G. Fornaciai, M. Innocenti, G. Montegrossi, L. A. Pardi, S. Tesi, M. Romanelli - *A Fe K-edge XAS study of amethyst*. PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS, vol. 37, pp. 283-289, ISSN:0342-1791, 2010
- F. Di Benedetto, F. D'Acapito, F. Capacci, G. Fornaciai, M. Innocenti, G. Montegrossi, W. Oberhauser, L. A. Pardi, M. Romanelli - *Variability of the health effects of crystalline silica: Fe speciation in industrial quartz reagents and suspended dusts—insights from XAS spectroscopy*. Phys Chem Minerals 41:215–225, 2014
- Regolamento (CE) N.1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele, che modifica ed abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE che reca modifica al Regolamento (CE) N.1907/2006, G.U. dell'Unione europea L 353, 31.12.2008
- Regolamento (CE) N.1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il Regolamento (CEE) N.793/93 del Consiglio e il Regolamento (CE) N.1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE, G.U. dell'Unione Europea L 136, 29.05.2007
- Regolamento (UE) n. 453/2010 della Commissione del 20 maggio 2010 recante modifica del Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH). G.U. dell'Unione Europea del 31 maggio 2010, n. L.133.
- Direttiva del Consiglio 67/548/CEE del 27 giugno 1967 - *Ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose*. GUCE 16 agosto 1967 n. 196
- Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio 1999/45/CE del 31 maggio 1999 - *Ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi*. GUCE 30 luglio 1999 L200/1
- Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81 - *Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n. 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro*. GU n. 101 del 30 aprile 2008 - Supplemento Ordinario n. 108/L
- Commissione Consuntiva Permanente per la Salute e Sicurezza sul Lavoro – Comitato 9 – Sottogruppo “Agenti chimici”, Criteri e strumenti per la valutazione e la gestione del rischio chimico negli ambienti di lavoro ai sensi del D.lgs. n. 81/2008 e s.m.i. (Titolo IX, Capo I “Protezione da Agenti Chimici” e Capo II “Protezione da Agenti Cancerogeni e Mutageni”), alla luce delle ricadute del Regolamento (CE) n. 1907/2006 (Registration Evaluation Authorization Restriction of Chemicals - REACH), del Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Classification Labelling Packaging - CLP) e del

- Regolamento (UE) n. 453/2010 (recante modifiche all'allegato II del Regolamento CE 1907/2006 e concernente le disposizioni sulle schede di dati di sicurezza), IT, 2012
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs No. 68. – *International Agency for Research on Cancer on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Silica, some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils*. IARC, 1997
 - International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs No. 100 C. – *International Agency for Research on Cancer: Arsenic, Metals, Fibres and Dusts. A review of Human Carcinogens*. IARC, 2012
 - Direttiva del Consiglio 80/1107/CEE del 27 novembre 1980 - *Protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici durante il lavoro*. GU n. L 327 del 03/12/1980
 - Direttiva del Consiglio 88/642/CEE del 16 dicembre 1988 che modifica la direttiva 80/1107/CEE sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici durante il lavoro. GU n. L 356 del 24/12/1988
 - Fubini, B. – *Effetti sulla salute della silice. Le proprietà superficiali di silici*. In: Legrand AP (Ed) John Wiley, New York, 1998
 - Fubini, B., Bolis V., Cavenago A., Ugliengo P. – *Proprietà fisico-chimiche di polveri di silice cristallina e il loro possibile coinvolgimento in varie risposte biologiche*. Scand. J. Environ. Lavoro Salute, 21: 9-21, 1995
 - Vallyathan V., Xianglin S. *The Role of Oxygen Free Radicals in Occupational and Environmental Lung Diseases*. Environ. Health Perspect 1997; 105(1):165-177
 - Soccio M.A., Di Prospero Fanghella P., Alessandrelli M., Malaguti Aliberti L. - *Applicazione delle Normative REACH e CLP alla problematica della silice cristallina respirabile, nell'ottica delle criticità legate alle schede di sicurezza e alle ricadute in ambiente di lavoro*. Convegno internazionale REACH 2014: I Regolamenti europei REACH e CLP: l'interazione fra le normative sociali e di prodotto, il confronto e l'assistenza alle imprese, l'armonizzazione europea dei controlli. Modena, 3 ottobre 2014. Atti
 - Martinez C., Prieto A., Garcia L., Quero A., Gonzalez S., Casan P. – *Silicosis: a disease with an active present*. Arch. Bronconeumol., 46 (2): 97-100, 2010
 - Pascual S., Urrutia I., Ballaz A., Arrizubieta I., Altube L., Salinas C. – *Prevalence of silicosis in a marble factory after exposure to quartz conglomerates*. Arch. Bronconeumol., 47 (1): 50-51, 2011
 - Vadillo C.G., Gómez J.S., Morillo J.R.. *Silicosis in Quartz Conglomerate Workers* - Arch Bronconeumol 2011; 47(1): 52-57
 - Kramer Mordechai R., et al.. *Artificial stone silicosis [corrected]: disease resurgence among artificial stone workers*. Chest. 2012; 142(4):1080
 - Pérez-Alonso A et al. Outbreak of silicosis in Spanish quartz conglomerate workers. J Int J Occup Environ Health 2014; 20(1):26-32.
 - Pérez-Alonso A et al. *Silicosis: relevant differences between marble workers and miners*. Arch Bronconeumol 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arbres.2014.01.008>
 - Phillips ML1, Johnson DL, Johnson AC. *Determinants of respirable silica exposure in stone countertop fabrication: a preliminary study* - J Occup Environ Hyg 2013; 10(7):368-73.
 - UNI EN 482 - *Atmosfere nell'ambiente di Lavoro. Requisiti generali per la prestazione di procedure per la misurazione di agenti chimici*. 2012
 - UNI EN 481 - *Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse*. 1994

- Mecchia M., Incocciati E. - *Metodi sperimentali per la determinazione della silice cristallina respirabile in materiali massivi: un esempio di contributo all'applicazione dei criteri di classificazione CLP delle sostanze e delle miscele pericolose*. Convegno internazionale REACH 2014: I Regolamenti europei REACH e CLP: l'interazione fra le normative sociali e di prodotto, il confronto e l'assistenza alle imprese, l'armonizzazione europea dei controlli. Modena, 3 ottobre 2014. Atti
- Coggiola M., Verga F.C., Putzu M., Rossi F., Zuliani P., Zanelli R. Azzone M., Romano C., Silicosi nella lavorazione dei conglomerati di quarzo in Piemonte - G. Ital. Med. Lav. Erg. 2014; 36:4, suppl.
- IMA Europe, Position Paper IMA May 2010 - *Classification and labelling of respirable crystalline silica (RCS)*.
http://www.crystallinesilica.eu/content/classification_and_labelling_rcs.
- SCOEL/SUM/94, November 2003 -*Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Silica, Crystalline (respirable dust)*; <http://ec.europa.eu/social/keyDocuments.jsp?advSearchKey=SCOEL&mode=advance&dSubmit&langId=en&policyArea=&type=0&country=0&year=2003>

Allegato I

Le pietre artificiali

Durante il loro ciclo di vita le sostanze chimiche pericolose possono essere utilizzate in quanto tali, entrare a far parte di preparati, essere rilasciate intenzionalmente da un articolo oppure diventare componenti di un articolo a rilascio non intenzionale di sostanze. Le pietre artificiali sono oggi definibili come “articoli” ai sensi del Regolamento REACH. Si definisce “articolo” un oggetto composto da una o più sostanze o preparati a cui, durante la produzione, sono dati una forma, una superficie o un disegno particolari che ne determinano la funzione di uso finale in misura maggiore della sua composizione chimica (Art. 3.3 del REACH).

In particolare la silice viene utilizzata da tempo come componente principale di materiali di sintesi in mescola con sostanze (resine) utilizzate come aggreganti: i manufatti hanno forma di lastre artificiali con caratteristiche di robustezza e buona resistenza agli urti e all'usura.

Tali lastre, note come “pietre artificiali, marmi tecnici o agglomerato di quarzo”, sono oggi molto usate e vengono lavorate da piccole imprese. Negli ultimi anni, nel comparto lavorazione lapidei, si è osservata l'introduzione di questi nuovi materiali di sintesi, costituiti da agglomerati di quarzo, in percentuale superiore al 90% e resina (di solito poliestere) come legante. Per questo motivo il taglio e la lavorazione delle pietre artificiali dà luogo alla formazione di polveri di SLC, cui risultano esposti i lavoratori addetti a tali compiti.

Gli obblighi derivanti dal Regolamento, REACH prevedono la messa a disposizione di informazioni relative alla pericolosità della sostanza. Infatti l'art. 33 del Regolamento obbliga il fornitore di un articolo a comunicare al destinatario informazioni sufficienti a consentirne la sicurezza d'uso, quando l'articolo contiene in concentrazione superiore allo 0,1% in peso di una sostanza che risponde ai criteri di cui all'art. 57 ed è stata identificata a norma dell'art. 59 par. 1 ossia quando contiene una sostanza classificata dalla UE come CMR (Cancerogena, Mutagena, tossica per la Riproduzione) ed è stata inserita in Candidate List per le procedure di autorizzazione all'uso. Le informazioni che il fornitore deve trasmettere al destinatario devono comprendere al minimo il nome della sostanza presente.

Le pietre artificiali sono oggi definibili come “articoli” ai sensi del Regolamento REACH, ma a causa della mancata classificazione ufficiale della silice cristallina non è possibile applicare ad esse gli obblighi previsti dall'art. 33. Pertanto esse possono essere utilizzate dai lavoratori che le installano senza fornire loro informazioni sulla pericolosità delle sostanze che contengono.

Pericolosità delle pietre artificiali

Le pietre artificiali vengono commercializzate in lastre, di aspetto molto simile a quello dei materiali naturali o variamente colorate e decorate. Hanno ottime qualità merceologiche (resistono ai graffi, agli urti e non si macchiano) e ciò sta favorendo la loro rapida diffusione. Vengono impiegate soprattutto per la preparazione di piani da cucina o bagno, banconi per negozi, pavimenti, ecc.

Da una sommaria ricerca su web⁷ delle voci *marmi ricostruiti, piani per cucine, marmi tecnici, pavimenti in resina quarzo, agglomerati di quarzo*, ecc. si rileva la commercializzazione di una miriade di materiali prodotti sia in Italia che all'estero, accomunati da una percentuale di quarzo che supera quasi sempre il 90%.

Nel 2009 sono stati segnalati, dall'Istituto Spagnolo per la Silicosi (INS) [Martinez C. et al., 2010] i primi tre casi di silicosi in giovani lavoratori addetti all'installazione di superfici in agglomerato di quarzo negli edifici (decorazioni, piani per bagni e cucine, ecc.) ed esposti ad elevate concentrazioni di silice durante il lavoro.

Gli autori segnalavano l'importanza di questa nuova fonte di esposizione sottolineando il pericolo rappresentato dalla lavorazione del materiale senza alcuna forma di prevenzione nelle fasi successive alla sua produzione.

Nel 2010 è stato pubblicato, sempre ad opera di autori spagnoli [Pascual S. et al., 2011;], un altro lavoro sulla prevalenza della silicosi in un laboratorio di lavorazione materiali lapidei. In particolare venivano segnalati 6 casi da correlare all'esposizione determinata dalla lavorazione di nuovi materiali di sintesi ad elevato contenuto di silice (agglomerati di quarzo e resina). La prevalenza riscontrata all'interno del piccolo gruppo di 11 lavoratori, di cui 4 addetti al taglio e 7 all'assemblaggio, risultava complessivamente pari al 54,5%. La prevalenza era tuttavia più elevata nel gruppo degli addetti all'assemblaggio, in cui risultavano ammalati 5 su 7 lavoratori addetti a questa mansione, sottolineando che il maggior rischio era connesso alla lavorazione, spesso eseguita a domicilio del cliente, senza adottare alcuna protezione delle vie respiratorie. Anche in questo caso colpisce la giovane età dei soggetti, il grado avanzato della malattia e la presenza di un caso di fibrosi massiva progressiva in un soggetto di 32 anni.

L'articolo sottolineava il pericolo rappresentato dall'esposizione a silice in lavorazioni fino ad oggi non considerate da questo punto di vista, quali la manipolazione di agglomerati di quarzo usati diffusamente come top per cucine e bagni, senza che sia noto il rischio di tale esposizione e che si adottino metodi adeguati per la sua riduzione. A commento di questo articolo, nel 2011, è stata pubblicata una lettera all'editor [Vadillo C.G. et al., 2011], a firma di un gruppo di pneumologi dell'ospedale universitario di Puerto Real in Spagna, che segnalava altri 6 casi di silicosi insorti in lavoratori addetti alla lavorazione di piani per bagni e cucine in agglomerato di quarzo. Di nuovo si tratta di soggetti giovani (età media 29 anni) con anzianità lavorativa relativamente breve (5-12 anni).

Nel marzo 2012 è stato pubblicato [Kramer Mordechai R. et al., 2012] sulla rivista CHEST, un lavoro di un gruppo di pneumologi israeliani in collaborazione con il Dipartimento di Medicina Occupazionale dell'Università di San Francisco. Si tratta di uno studio di coorte che analizza tutti i pazienti con diagnosi di silicosi, aderenti al programma di trapianto del polmone dello stato di Israele, dal gennaio 1997 al dicembre 2010. Nei 14 anni di studio sono stati valutati 25 pazienti con silicosi di cui 10 sono andati incontro a trapianto del polmone e 3 sono morti durante il follow-up senza arrivare al trapianto. Tutti i pazienti erano stati esposti a silice durante la lavorazione a secco di nuovi materiali artificiali ad elevato contenuto di silice cristallina, utilizzati per la realizzazione di piani da cucina e da bagno. Sulla base del confronto con il registro della Società Internazionale di Trapianto Cuore e Polmone (IHSLT) erano attesi 0,68 casi di silicosi contro i 10 osservati. Ancora una volta va sottolineata la pericolosità di questi nuovi materiali e la necessità di mettere in atto idonee misure di prevenzione e protezione a partire dall'adeguata conoscenza del rischio per la salute.

⁷ www.astaeurope.com, www.breton.it

Nel 2014 il CDC del NIOSH ha segnalato il problema⁸ dei marmi tecnici e i livelli elevati di esposizione a silice tra i lavoratori di questo comparto (Phillips M.L. et al., 2013) anche negli Stati Uniti. Sempre nel 2014 autori spagnoli riportano 46 casi di silicosi, tra cui un decesso, in lavoratori di aziende di produzione di agglomerati di quarzo, con un'età media di 33 anni e una anzianità lavorativa media di 11 anni (Pérez-Alonso A et al., 2014). Gli stessi autori segnalano, inoltre, la possibilità che la classificazione ILO-BIT non risulti adeguata a diagnosticare precocemente queste particolari forme di silicosi insorte in soggetti più giovani, per effetto di una esposizione elevata, di durata più breve rispetto al quadro classico (Pérez-Alonso A et al., 2014).

La lavorazione delle pietre artificiali spesso avviene in piccoli laboratori artigiani e prevede alcune fasi di rifinitura a secco, con particolare riguardo alla smussatura del bordo e alla lucidatura di alcuni particolari non lavorabili a macchina (alloggio elettrodomestici, superfici arrotondate, incisioni).

Queste operazioni vengono solitamente effettuate su banchi, dotati di un piano con fessure aspiranti, molto diffusi nel comparto.

Inoltre la lavorazione è effettuata con attrezzature manuali (mole, smerigliatrici, frullini), in cui il disco con il quale si esegue il taglio o la levigatura, ruotando con un elevato numero di giri, proietta la polvere in tutte le direzioni, contribuendo a renderne estremamente difficoltosa la captazione. Non è comune l'uso di utensili manuali aspirati, più diffusi ad esempio nelle falegnamerie o nelle carrozzerie, o di utensili ad umido, seppure suggeriti dall'associazione dei produttori dei marmi tecnici.

Esperienza di vigilanza della USL Empoli (Toscana)

Sulla scorta delle conoscenze disponibili nel territorio della Azienda USL di Empoli (FI) è stata condotta una indagine che ha interessato tutti i laboratori di lavorazione lapidei, in numero pari a 22, per verificare le condizioni di lavoro di un cluster di 60 addetti, per verificare la correlazione tra esposizione a SLC e lo stato di salute.

Sono stati anche raccolti campioni massivi delle polveri e dei fanghi di lavorazione (rifinitura a secco e taglio ad umido) e polveri aerodisperse respirabili (diametro < 4 µm). I campioni raccolti sono stati sottoposti ad indagini chimico-fisiche tra cui l'analisi mediante spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) per identificare le specie paramagnetiche (ioni di metalli di transizione e radicali inorganici ed organici) presenti nei materiali in esame, e correlare le differenze spettroscopiche dei campioni con le provenienze di campionatura [Capacci F. et al., 2010]. Ad oggi, i primi risultati indicano che in tutte le lastre sono presenti specie paramagnetiche riconducibili a radicali inorganici del quarzo, variamente combinate con numerosi ioni di metalli di transizione. I radicali osservati sono riconducibili alle specie Al/H discusse in un recente articolo [Romanelli M. et al, 2012]. L'indagine preliminare per l'identificazione dei metalli di transizione ha permesso di evidenziare, tra le specie più frequentemente ricorrenti, gli ioni Fe(III), in fase libera o in associazione con altre specie mineralogiche, Mn(II) e Cu(II). Si segnala inoltre la saltuaria presenza di Al(III) in quarzo.

Le analisi mineralogiche hanno mostrato significative differenze della quantità e natura delle specie radicaliche, nel confronto tra i materiali massivi (provini dei manufatti lavorati) e le polveri raccolte a seguito della molatura. Le polveri contenenti SLC inalate da un simile processo possono essere considerate sicuramente diverse dalle altre polveri contenenti silice provenienti da altri comparti.

⁸ <http://blogs.cdc.gov/niosh-science-blog/2014/03/11/countertops/>

Alcuni campioni sono stati avviati a prove per testarne la patogenicità. È noto infatti che le superfici di rottura ("fresche") generate con utensili ad alta usura meccanica sui materiali contenenti SLC contengono radicali liberi di superficie in grado di interagire con l'apparato respiratorio. Tali fenomeni possono essere variamente modulati dalla compresenza di ioni di metalli di transizione [Castranova V. et al., 1996; Fubini B., 1998; Fubini B. et al., 2001; Vallyathan V. et al., 1997].

In alcune aziende del comparto, che lavorano maggiormente pietre artificiali sono stati effettuati campionamenti personali per valutare l'esposizione professionale a SLC. In particolare l'analisi ha riguardato gli addetti alle operazioni di rifinitura a secco, taglio e lucidatura ad umido delle lastre eseguite su agglomerati sintetici variamente denominati ("okite®", "silestone®", "technistone®", "santa margherita") oltreché su materiali naturali quali marmo, travertino, granito e pietra serena. I valori rilevati per i livelli di concentrazione della silice aerodispersa sono stati confrontati con il TLV-TWA dell'ACGIH pari a 0,025 mg/m³.

I risultati hanno mostrato livelli molto elevati di esposizione, costantemente superiori al suddetto limite, raggiungendo valori fino a 20 volte ad esso superiori.

Lo stato di salute di tutti i lavoratori è stato controllato, esaminando la documentazione sanitaria ed effettuando radiografie al torace, con lettura secondo i protocolli diagnostici ILO-BIT, laddove necessari, che hanno permesso di evidenziare 8 casi di silicosi di cui 7 in soggetti che avevano lavorato anche pietre artificiali (su 29 lavoratori addetti).

Negli addetti alla lavorazione delle pietre artificiali del territorio empoiese la frequenza di silicosi è risultata pari al 24,1%. Occorre sottolineare che in tali aziende le pietre artificiali non venivano lavorate in modo esclusivo, ma rappresentavano dal 30 al 50% dei materiali complessivamente trattati.

Alla luce di quanto ora esposto appare evidente che la lavorazione di agglomerati quarzo/resina presenta rilevanti rischi per la salute che, per tale motivo, devono essere conosciuti, adeguatamente valutati e contenuti adottando le migliori tecniche disponibili. In proposito va rilevato che attualmente le schede di sicurezza e le schede tecniche che accompagnano i marmi tecnici non sempre evidenziano in modo chiaro ed esaustivo il rischio professionale connesso a lavorazioni normalmente svolte in aziende di piccole dimensioni disperse nel territorio nazionale. Anche per tale motivo assume una particolare rilevanza una corretta e diffusa comunicazione del rischio associato alle lavorazioni e il trasferimento da parte dei produttori di lastre agli utilizzatori finali delle corrette informazioni riguardanti le misure di prevenzione e di protezione più idonee a contenerne l'entità [www.astaeurope.com; www.breton.it].

Esperienza di vigilanza ASL Asti (Piemonte)

Un'esperienza analoga a quella registrata dalla ASL di Empoli, ha recentemente riguardato numerosi casi di silicosi riscontrati in lavoratori di aziende che trattano agglomerati in quarzo resina.

Quattro lavoratori impiegati in un'azienda situata nel territorio di competenza dell'ASL di Asti, addetti alla lavorazione di articoli per la produzione di piani da cucina e bagni, sono giunti all'osservazione del locale S.Pre.S.A.L., per un sospetto di malattia professionale.

I quattro lavoratori, di cui due senegalesi e due italiani, erano adibiti alla medesima mansione di taglio a secco e finitura dei piani in quarzo – resina, senza essere provvisti di efficaci dispositivi di protezione tecnica sia collettiva che individuale.

I lavoratori senegalesi di 47 e 45 anni, dopo un periodo di esposizione a SLC, rispettivamente di 7 e di 5 anni, hanno sviluppato un quadro clinico caratterizzato da tosse

persistente, dispnea ingravescente, astenia e febbricola. Le radiografie del torace hanno mostrato in entrambi i lavoratori piccole opacità nodulari bilaterali a livello dei campi superiori, risultate più evidenti e con tendenza alla conglomerazione all'esame TC ad alta risoluzione ed associate ad adenopatie "calcifiche".

Nel sospetto diagnostico di sarcoidosi i pazienti sono stati sottoposti, rispettivamente, ad esame biotico linfonodale paratracheale e polmonare evidenziando la presenza di cellule granulomatose non necrotizzanti, fortemente suggestive per sarcoidosi polmonare.

I lavoratori italiani di 42 e 32 anni, dopo un periodo di esposizione rispettivamente di 7 e 13 anni, hanno sviluppato una fibrosi interstiziale rapidamente progressiva e fortemente suggestiva per silicosi. In un caso si è ipotizzata un'associazione silico-sarcoidotica. La gravità del quadro polmonare ha portato entrambi i soggetti a trapianto polmonare.

I campionamenti ambientali e personali effettuati nei locali di lavorazione, durante l'attività produttiva, evidenziavano concentrazioni di polveri respirabili con valori variabili da 0,4 mg/m³ a 5,2 mg/m³, con esposizioni maggiori per le attività lavorative di taglio dei materiali a secco.

La concentrazione di quarzo presente nella frazione respirabile è risultata variare tra 0,28 mg/m³ e 4,9 mg/m³, valori eccedenti da 11,2 a 196 volte il valore limite di 0,025 mg/m³ attualmente raccomandato dall'ACGIH.

Nell'ambito delle attività di taglio a secco si sono registrati valori più elevati di concentrazioni di quarzo nelle polveri respirabili mentre nelle altre attività lavorative i valori di silice sono variati tra 0,28 mg/m³ e 0,94 mg/m³.

Le analisi in DRX effettuate su quattro campioni massivi prelevati in azienda hanno evidenziato valori di concentrazione di SLC pari a 4,7%, 72%, 76% e 80,5 % in peso.

Alla luce dell'anamnesi occupazionale, dei risultati dei monitoraggi ambientali e personali effettuati in azienda, delle analisi sui campioni biologici che hanno rivelato una elevata esposizione a SLC, e in considerazione del quadro clinico e delle evidenze radiologiche di fibrosi interstiziale, si è concluso che i quattro lavoratori abbiano sviluppato una silicosi con un concomitante quadro di sarcoidosi confermata esclusivamente nei lavoratori senegalesi.

I risultati validano la possibile associazione tra silicosi e sarcoidosi in soggetti esposti ad elevate concentrazioni di SLC.

Ulteriori studi sono necessari al fine di comprendere il ruolo eziopatogenetico dell'esposizione professionale a SLC nello sviluppo di un quadro polmonare di silico-sarcoidosi.

I dati collimano con i risultati di un recente studio condotto su un cluster di silicotici impiegati in lavorazioni a secco su nuovi materiali in quarzo e resina (marmi tecnici), non considerate a rischio, e comportanti esposizioni a polveri. [Coggiola M. et al., 2014]

Successive indagini per l'individuazione di eventuali ulteriori malattie professionali dei lavoratori della ditta, mettevano in evidenza altri tre nuovi casi di silicosi iniziale.

Tali lavoratori addetti a mansioni diverse, rispetto al taglio a secco dei materiali, risultavano comunque esposti a SLC in quanto:

- Il locale di lavorazione non presentava separazioni fisiche tra le varie aree di lavoro;
- Era presente una diffusa ed elevata polverosità aerodispersa;
- Mancavano idonei sistemi di aspirazione localizzata;
- Non venivano utilizzate attrezzature manuali ad acqua ma alimentate ad aria compressa;
- Venivano utilizzati dispositivi di protezione individuale per le vie respiratorie con grado di protezione non idoneo.

A seguito del quadro espositivo rilevato, la ditta coinvolta si attivava cambiando la sede operativa, riprogettando in modo più razionale gli spazi di lavoro e dotandosi di idonee attrezzature a controllo numerico e manuali con abbattimento delle polveri a umido. Considerate le attività svolte è stato previsto inoltre l'utilizzo di dispositivi per la protezione delle vie respiratorie, con grado massimo di protezione (FFP3).

I monitoraggi ambientali effettuati durante l'attività lavorativa, a seguito dell'attivazione della bonifica, evidenziavano concentrazioni di SLC variabili tra 0,005 mg/m³ e 0,018 mg/m³ che, seppur meritevoli di controllo, risultavano nettamente inferiori a quelli rilevati nella precedente sede lavorativa.

Si precisa che il miglioramento della situazione ambientale non è sufficiente a garantire un livello di esposizione accettabile, in quanto alcuni valori risultavano prossimi al TLV-TWA. Nella situazione monitorata una azione di miglioramento è necessaria per quanto riguarda le misure organizzative, come ad esempio la pulizia periodica automatizzata di pavimenti e superfici, per contenere il fenomeno del risollevarimento delle polveri di quarzo. I DPI inoltre devono essere adeguati alle mansioni e utilizzati nelle fasi operative di maggiore criticità.

Allegato II

Valutazione di alcune schede dati di sicurezza e schede tecniche e/o informative della SLC

Sono state analizzate 35 SDS riferite alla SLC: di queste 26 relative alla silice come sostanza in quanto tale o in quanto componente di miscela e 8 per la sostanza presente in articoli (agglomerati di quarzo e minerali). Nella tabella 4 vengono illustrate le principali carenze informative riscontrate nelle SDS, sulla base delle indicazioni dell'Allegato I del reg. CE n. 453/2010.

Sezioni Scheda Dati di Sicurezza	Principali Carenze riscontrate
Sezione 1 - Elementi identificativi della sostanza o del preparato e della società/impresa	Identificatori Non sono indicati gli usi sconsigliati Fornitore SDS N° Emergenza (non sempre corrisponde a n. CAV, n° telefono altra nazionalità)
Sezione 2 - Composizione e informazione sugli ingredienti	Per le alcune SDS che riportano la classificazione della SLC come sostanza: manca la doppia classificazione ai sensi del Reg.453/2010 Mancano elementi dell'etichetta Mancata inversione sez.2 e sez.3
Sezione 3 - Indicazione dei pericoli	Generico per silicosi e tumore polmone
Sezione 4 - Misure di pronto soccorso	Generiche
Sezione 5 - Misure antincendio	Generiche
Sezione 6 - Misure in caso di fuoriuscita accidentale	Generiche
Sezione 7 - Manipolazione e stoccaggio	Solo in alcune SDS indicazione rischio esposizione fase di taglio
Sezione 8 - Controllo dell'esposizione/protezione individuale	DPI polveri- Solo per alcune SDS sono presenti indicazioni di misure preventive e di modalità di lavoro ad acqua/umido in fase di taglio lastre
Sezione 9 - Proprietà fisiche e chimiche	Generiche
Sezione 10 - Stabilità e reattività	Generiche
Sezione 11 - Informazioni tossicologiche	Generiche per silicosi e cancro polmone
Sezione 12 - Informazioni ecologiche	Carenti
Sezione 13 - Considerazione sullo smaltimento	Generiche
Sezione 14 - Informazioni sul trasporto	Non applicabile per non pericolosità
Sezione 15 - Informazioni sulla regolamentazione	Generiche su REACH
Sezione 16 - Altre informazioni	Carenti

Tabella 4 - risultati della valutazione di qualità dei dati su 44 SDS relative alla SLC, sostanza in quanto tale e/o componente di miscela o presente in articoli (agglomerati pietre artificiali)

In tale schede, inoltre, si osserva ripetutamente la mancanza di specifiche sottosezioni. La classificazione riportata rispecchia l'ampia variabilità già osservata nell'inventario ECHA. Cinque imprese applicano la classificazione utilizzando i criteri CLP (STOT RE 1 e STOT RE 2), due imprese applicano sia i criteri del CLP sia quelli previsti dalle Direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE, due imprese classificano secondo le Direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE (Xn R48/R20), una sola impresa classifica come T; R49 (classificato secondo indicazione di normativa australiana NOHSC:1008 (2004). Diciassette imprese non classificano in alcun modo la silice come sostanza pericolosa.

Nonostante non vi sia obbligo di redigere una SDS per le lastre e i piani prodotti con agglomerati di quarzo, e neppure l'obbligo di redigere una Scheda Informativa, sul totale di diciassette imprese esaminate, otto hanno redatto una SDS, otto una scheda tecnica informativa e una sola un documento informativo sotto forma di Guida alle Buone Prassi.

Per quanto riguarda le SDS due imprese applicano la doppia classificazione come da All. I del Reg 453/2010, una impresa classifica secondo i criteri CLP, mentre per cinque imprese le SDS non riportano alcuna classificazione.

Le otto schede tecniche/informative non presentano alcuna classificazione: solo quattro riportano informazioni sul rischio di contrarre la silicosi e il tumore al polmone in seguito ad esposizioni a SLC, a dosi ripetute e per via inalatoria, con indicazione della pericolosità legata alle operazioni di taglio e raccomandazioni sull'uso di sistemi di lavorazione ad umido e/o raffreddamento ad acqua, mentre le restanti schede si limitano a fornire informazioni di natura tecnica sulle sostanze e sui manufatti, senza dare le indicazioni necessarie per tutelare la salute e la sicurezza negli ambienti di lavoro.

Il documento redatto sotto forma di Guida alle Buone Prassi, realizzato da un'associazione di imprese produttrici di agglomerati di quarzo, contiene informazioni su:

- I. Classificazione della SLC in categoria STOT RE 1; H372;
- II. Rischi derivanti dalla esposizione nella fase di taglio, sagomatura o smerigliatura;
- III. Misure di protezione idonee, come ad esempio l'utilizzo di dispositivi con iniezione ad acqua per l'abbattimento delle polveri (dispositivi di raffreddamento e/o sistemi con iniezione ad acqua).

Capitolo 2

LINEE GUIDA PER LA VALTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE A SILICE LIBERA CRISTALLINA

NETWORK ITALIANO SILICE

GRUPPO IGIENE INDUSTRIALE

COORDINATORE:

Diego Rughi

Alessandro Matteucci
Anna Maria Scibelli
Bice Fubini
Carla Poli
Claudia Cassinelli
Diego Rughi
Dusca Bartoli
Emma Incocciati
Fabio Capacci
Fabrizio De Pasquale
Francesco Di Benedetto
Fulvio Cavariani
Diego Rughi
Gianfranco Sciarra
Giuseppina Scancarello
Gulli Domenico
Marco Fontana
Marco Mecchia
Mariangela Azzone
Massimo Magnani
Orietta Sala
Patrizia Garofani
Roberto Zanelli
Stefano Silvestri

ASL 10 Firenze
ARPA Piemonte
Università Torino Centro Scansetti
USL 11 Toscana
ASL FI1
INAIL CONTARP
USL 11 Toscana
INAIL CONTARP
ASL FI 1
SPSAL area centro AUSL Modena
Università degli Studi di Firenze
ASL VT
INAIL CONTARP
AUSL 7 SI
AUSL 7 SI
Azienda USL1 di Massa Carrara
ARPA Piemonte
INAIL CONTARP
ASL AT Piemonte
AUSL di Reggio Emilia
ARPA Emilia Romagna
ASL Perugia
ASL AT Piemonte
CSPO Firenze

SOMMARIO

Prefazione

- 1. Introduzione**
- 2. Considerazioni preliminari sul campionamento**
- 3. Campionamento**
- 4. Analisi per la determinazione della SLC su filtro**
- 5. Valutazione dei risultati**

Allegato A - metodi per la determinazione del contenuto di SLC
in campioni massivi

Bibliografia

Con la pubblicazione nel 2005 dei *Documenti preparatori* delle Linee guida del Network Italiano Silice⁹, venne posto all'attenzione del pubblico il tema della valutazione dell'esposizione professionale alla SLC, nel quale confluiscono aspetti di tipo normativo, epidemiologico, di igiene industriale e di sorveglianza sanitaria.

L'evoluzione di questa attività editoriale fu il progetto Monitoraggio Silice Italia, intrapreso nel 2008 con l'obiettivo di realizzare un sistema di verifica dell'efficacia delle misure di prevenzione attuate nei settori produttivi storicamente interessati dal problema della silice e l'avvio di un circuito nazionale di intercalibrazione dei laboratori che effettuano analisi di SLC.

A oltre dieci anni dalla sua istituzione, il Network continua a promuovere programmi tesi a migliorare l'efficacia delle attività di valutazione del rischio e della prevenzione da mettere in atto per limitarne l'entità. Ciononostante gli aspetti che sovrintendono la corretta misura dell'esposizione professionale a silice non appaiono ancora tutti definitivamente risolti. Si pensi, ad esempio, alle criticità connesse con la scelta della corretta procedura di campionamento delle polveri silicotigene o delle metodiche analitiche più appropriate per dosare la silice aerodispersa, senza trascurare l'annoso problema della mancanza, a livello comunitario oltre che nazionale, di un limite di esposizione professionale.

A fronte di ciò vanno, tuttavia, registrate le importanti novità intervenute negli ultimi anni sul piano normativo, rappresentate dall'aggiornamento e dalla redazione di alcune norme fondamentali per la strategia e la misura del rischio, quali quelle delle serie UNI EN, UNI ISO e UNICHIM, alla cui elaborazione hanno contribuito anche esponenti del Network Italiano Silice.

Il documento che qui si propone rappresenta l'aggiornamento dell'elaborato dal gruppo di lavoro Igiene Industriale del NIS. In esso vengono illustrate tutte le novità in tema di conoscenza del rischio, valutazione dell'esposizione, tecniche di prelievo e metodiche di analisi, alla luce della citata evoluzione avvenuta in ambito normativo, tenendo conto degli orientamenti e delle prassi operative comunemente applicate, nei rispettivi ambiti di competenza, dagli esperti che operano in ambito NIS.

⁹ I documenti vennero presentati in occasione di un Convegno organizzato a Firenze dal Network Italiano Silice nel settembre 2005.

1. Introduzione

1.1 Premessa

Il problema dell'esposizione a SLC nei luoghi di lavoro è particolarmente rilevante, essendo tale agente di rischio presente in numerose attività lavorative. La SLC è infatti estremamente comune in natura e utilizzata in una vasta gamma di prodotti di uso civile e industriale. La pericolosità di tale agente, già nota da tempo, è stata rivalutata dalla IARC che, nella monografia 100C/2010, sulla base di una nuova revisione della letteratura di merito, ha confermato che la silice è un cancerogeno di categoria 1, nelle sue forme di cristobalite e quarzo.

La valutazione del rischio di esposizione a SLC presenta molteplici criticità connesse sia ad aspetti tecnico-operativi, sia a questioni di carattere normativo ed organizzativo ancora irrisolte, anche per la mancanza di VLE nazionali per le diverse forme di SLC. A tal proposito va puntualizzato che in Italia, mentre in sede giudiziale e in alcuni contratti di lavoro collettivi è prassi riferirsi al TLV-TWA® proposto dall'ACGIH, il limite di esposizione oltre il quale decorre l'obbligo per le aziende di essere assicurate contro il rischio silicosi¹⁰ è stabilito dal Ministero del Lavoro¹¹.

1.2 Scopo del documento NIS

Il presente documento propone le prassi operative che il Gruppo "Igiene Industriale" del Nis ha elaborato in tema di accertamento del rischio di esposizione a SLC, allo scopo di fornire utili indicazioni a tutti gli operatori pubblici e privati impegnati in tale attività. Seguendo per quanto possibile le indicazioni delle norme europee e nazionali vigenti, il documento fornisce suggerimenti pratici sui temi della strategia di campionamento, dei sistemi di prelievo delle frazioni dimensionali delle polveri aerodisperse, delle tecniche e dei metodi di analisi applicabili per il dosaggio di tale analita nelle polveri. Vengono infine affrontati gli aspetti della trattazione statistica dei dati e dei sistemi di valutazione della conformità con il VLE.

¹⁰ Il premio assicurativo da corrispondere all'Inail, sancito dall'Art. 154 del D.P.R. 1124 del 30 giugno 1965, reso obbligatorio dall'art. 154 del D.P.R. 1124 del 30 giugno 1965, viene calcolato sulle retribuzioni specifiche dei soli dipendenti esposti ad inalazione di silice libera cristallina e va corrisposto se l'esposizione a SLC respirabile costituisce un rischio abituale e sistematico dell'attività professionale dei lavoratori.

¹¹ Attualmente, per provare l'esistenza di questo specifico rischio dal punto di vista assicurativo, è necessario verificare strumentalmente che la concentrazione di SLC respirabile sia di livello superiore a 0,05 mg/m³. Superata tale condizione, in aggiunta al premio ordinario Inail, definito dall'inquadramento tariffario, l'azienda deve corrispondere un premio supplementare quantificato in base all'incidenza dei salari dei soli lavoratori esposti rispetto al totale delle retribuzioni erogate dall'azienda. Il calcolo viene effettuato in ragione del rapporto di incidenza e del conseguente tasso medio indicato nella specifica tabella approvata con D.M. 20 giugno 1988 *Pubblicata nella parte II delle Tariffe dei premi Inail*. L'entità del premio supplementare può subire un'oscillazione (positiva o negativa, entro i limiti del 35% del tasso medio applicato) per effetto della combinazione dei valori assunti: a) dall'*entità intrinseca del rischio* (è rappresentata dall'effettivo livello di rischio accertato in azienda in rapporto alla soglia assicurabile) e b) dalle *misure specifiche di igiene del lavoro e di mezzi di prevenzione adottate dall'azienda* (esprimono quanto l'azienda si impegna per il miglioramento della sicurezza e della salute nei luoghi di lavoro limitatamente alla esposizione a silice).

1.3 Riferimenti normativi

Le disposizioni per la tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro sono dettate dal D.lgs. 81/2008 e smi. Ai fini della valutazione dell'esposizione a SLC, di estrema rilevanza sono le norme tecniche nazionali e internazionali come pure le metodiche di campionamento e analisi utilizzate in diversi paesi europei e negli Stati Uniti. Nel seguito si riportano due elenchi dell'una e dell'altra tipologia di riferimento.

- *Norme italiane e internazionali di interesse per il campionamento e l'analisi della SLC*
 - ✓ UNI EN 481:1994, Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.
 - ✓ UNI EN 482:2012, Atmosfere nell'ambiente di lavoro – Requisiti generali per la prestazione di procedure per la misurazione di agenti chimici.
 - ✓ UNI EN 689:1997, Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione.
 - ✓ UNI EN 1540:2012, Esposizione nell'ambiente di lavoro – Terminologia.
 - ✓ UNI EN 1232: 1999 Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Pompe per il campionamento personale di agenti chimici.
 - ✓ UNI ISO 3534-1:2000, Statistica – Vocabolario e simboli – Probabilità e termini statistici generali.
 - ✓ ISO 4226:2007, Air quality - General aspects - Units of measurement.
 - ✓ UNI ISO 7708:1998, Qualità dell'aria – Definizioni delle frazioni granulometriche per il campionamento relativo agli effetti sanitari.
 - ✓ UNI ISO 11095:2011, Taratura lineare mediante utilizzo di materiali di riferimento.
 - ✓ UNI ISO 11843-1:2009, Capacità di rivelazione – Parte 1: Termini e definizioni.
 - ✓ UNI ISO 11843-2:2009, Capacità di rivelazione – Parte 2: Modalità nel caso di taratura lineare.
 - ✓ UNI CEI ENV 13005:2000, Guida all'espressione dell'incertezza di misura.
 - ✓ EN ISO 13137:2013, Workplace atmospheres - Pumps for personal sampling of chemical and biological agents - Requirements and test methods.
 - ✓ UNI EN 13205:2002, Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Valutazione delle prestazioni delle apparecchiature di misura della concentrazione di particelle aerodisperse.
 - ✓ ISO 13317-2:2001, Determination of particle size distribution by gravitational liquid sedimentation methods – Part 2: Fixed pipette method.
 - ✓ ISO 13317-3:2001, Determination of particle size distribution by gravitational liquid sedimentation methods – Part 3: X-ray gravitational technique.
 - ✓ ISO 13319:2007, Determination of particle size distributions – Electrical sensing zone method.
 - ✓ ISO 13320:2009, Particle size analysis – Laser diffraction methods.
 - ✓ CEN/TR 15230:2005, Workplace atmospheres - Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions.
 - ✓ UNI CEN/TR 15547:2007, Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Calcolo della concentrazione di frazione di aerosol legata alla salute dalla concentrazione misurata mediante un campionatore con caratteristiche di prestazione note.
 - ✓ ISO 15767:2009, Workplace atmospheres - Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols.

- ✓ UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura.
- ✓ UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010, Valutazione della conformità. Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio.
- ✓ UNI EN ISO 20988:2007, Qualità dell'aria - Linee guida per la stima dell'incertezza di misura.
- ✓ ISO 24095:2009, Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica.

- *Metodiche nazionali per il campionamento e l'analisi della SLC su membrana filtrante*

- ✓ M.U. 2010:2011, "Ambienti di lavoro – Determinazione della frazione respirabile delle particelle aerodisperse – Metodo gravimetrico", UNICHIM, 2011.
- ✓ M.U. 2398:2011, "Ambienti di lavoro – Determinazione della silice cristallina in polveri respirabili mediante diffrazione dei raggi X direttamente sul filtro di campionamento", UNICHIM, 2011.
- ✓ MDHS 101, "Crystalline silica in airborne dusts – Direct-on-filter analyses by infrared spectroscopy or X-ray diffraction". Methods for the determination of hazardous substances, Health and Safety Laboratory (HSE), UK, 2015.
- ✓ AFNOR NX 43-295, "Air des lieux de travail – Détermination par rayons X de la concentration de depot alvéolaire de silice cristalline – Échantillonnage par dispositif à coupelle rotative", Organisation du système française de normalization (AFNOR), 1995.
- ✓ MTA/MA – 056/A06, "Determinación de sílice libre cristalina (cuarzo, cristobalita, tridimita) en aire – Método del filtro de membrana - Difracción de rayos X", Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, España, 2006.
- ✓ MTA/MA – 036/A00, "Determinación de cuarzo en aire – Método del filtro de membrana - Difracción de rayos X", Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, España, 2001.
- ✓ BIA 8522, "Quarz", GETSIS Analytical methods for chemical agents, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), 1995.
- ✓ NIOSH 7500, "Silica, crystalline, by XRD (filter redeposition)", Manual of Analytical Methods (NMAN), National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), USA, 2003.
- ✓ NIOSH 7602, "Silica, crystalline, by IR (KBr pellet)", Manual of Analytical Methods (NMAN), National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), USA, 2003.
- ✓ NIOSH 7601, "Silica, crystalline by VIS (Visible Absorption Spectrophotometry)", Manual of Analytical Methods (NMAN), National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), USA, 1994.
- ✓ OSHA ID-142, "Quartz and cristobalite in workplace atmospheres", Division of Physical Measurements and Inorganic Analyses, Occupational Safety and Health Administration (OSHA), USA, 1996.

1.4 Terminologia

Ai fini del presente documento si applicano le definizioni riportate nel seguito, tratte dalle norme indicate in parentesi quadre ed elencate in nota¹². Si rimanda alle sezioni successive del testo per le definizioni puntuali di ulteriori grandezze, descrittive delle fasi in cui si articola la valutazione del rischio.

- **Agente chimico:** qualsiasi elemento o composto chimico, di per se stesso o in quanto aggiunto o mescolato, come si presenta allo stato naturale oppure come viene prodotto da qualsiasi attività lavorativa, sia intenzionalmente che non intenzionalmente e collocato o meno sul mercato [5];
- **Campionamento dell'aria:** operazione consistente nella raccolta, rimozione o isolamento di una quota parte di un volume d'aria di notevoli dimensioni. Può includere il simultaneo isolamento di componenti selezionati [1];
- **Campionamento personale:** operazione di campionamento dell'aria effettuata con un campionatore personale ovvero con un dispositivo assicurato sull'operatore che campiona aria nella zona respiratoria [1];
- **Campionamento statico (d'area o ambientale):** operazione di campionamento dell'aria, effettuata con un campionatore statico ovvero con un dispositivo, non fissato sull'operatore, che campiona aria in una particolare posizione [1];
- **Ciclone:** dispositivo atto a separare le particelle per diametro aerodinamico contenute in un fluido per effetto della forza centrifuga [1];
- **Diametro aerodinamico di particella:** diametro di una sfera di massa volumica pari a 1 g/cm³, con la stessa velocità terminale della particella sotto l'azione della forza gravitazionale in aria calma, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa [2];
- **Esposizione:** presenza di un agente chimico nell'aria entro la zona di respirazione di un addetto. Si esprime in termini di concentrazione dell'agente ricavata dalle misurazioni dell'esposizione e riferita allo stesso periodo di riferimento utilizzato per il valore limite [5];
- **Frazione inalabile:** frazione in massa delle particelle aerodisperse totali che viene inalata attraverso il naso e la bocca [2];
- **Frazione respirabile:** frazione in massa delle particelle inalate che penetra nelle vie respiratorie non ciliate [2];
- **Incertezza di misura (estesa):** grandezza che definisce, intorno al risultato di una misurazione, un intervallo che ci si aspetta comprendere una frazione rilevante della distribuzione di valori ragionevolmente attribuibile al misurando [4];
- **Limite di rivelabilità (LOD):** la più piccola quantità che può essere rivelata con ragionevole certezza seguendo la procedura analitica [3];
- **Limite di quantificazione (LOQ):** la quantità più piccola che può essere analizzata quantitativamente con ragionevole affidabilità seguendo la procedura analitica [3];

¹²

Le norme da cui sono tratte le definizioni sono:

[1] **UNI EN 1540.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Terminologia. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, 2001.

[2] **UNI EN 481.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, 1994.

[3] **ISO 24095.** Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica. 2009.

[4] **UNI EN ISO 13005.** Guida all'espressione dell'incertezza di misura. 2000.

[5] **UNI EN 689.** Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione. 1997.

- **Linea (treno) di campionamento:** apparecchiatura per la raccolta delle particelle aerodisperse, che comprende lo strumento di campionamento, il selettore per polveri respirabili e i tubi di raccordo [3];
- **Particelle aerodisperse totali:** tutte le particelle circondate dall'aria in un dato volume di aria [2];
- **Posto di lavoro:** area o aree definite in cui si svolgono le attività lavorative [5];
- **Valore limite:** concentrazione di riferimento per un agente chimico in aria [3];
- **Zona respiratoria:** spazio attorno al viso dell'operatore coinvolto nella respirazione, Una definizione tecnica precisa è la seguente: emisfero (generalmente del raggio di 0,3 m), che si estende di fronte al viso umano, centrato sul punto medio di una linea che unisce le orecchie; la base di questo emisfero è un piano che comprende questa linea, la sommità del capo e la laringe. [3].

2. Considerazioni preliminari sul campionamento

I fattori che influenzano la possibilità di quantificare l'esposizione lavorativa includono il tipo di lavorazione, la sua ubicazione, la durata, la frequenza, i materiali usati, i sistemi di controllo/abbattimento degli agenti inquinanti. In linea generale, seguendo le indicazioni fornite dalla norma UNI EN 689, la procedura di valutazione del rischio di esposizione a SLC può essere articolata secondo lo schema di Figura 1.

L'avvio delle attività lavorative in un sito produttivo deve essere sempre preceduto da una preliminare valutazione dei rischi, in modo da garantire adeguate condizioni di salute e sicurezza per chi vi opera. Questo studio introduttivo è rappresentato dalla *Valutazione iniziale* e, se necessario, dall'*Analisi di Base*. Solo ad attività intrapresa è possibile effettuare misurazioni degli agenti di rischio e procedere quindi all'*Analisi dettagliata*, fondata su dati acquisiti sul luogo di lavoro.

2.1 Valutazione iniziale

Il primo passo è la verifica dell'eventuale esistenza di SLC nell'ambiente di lavoro. Il quarzo è un minerale molto diffuso in natura; di conseguenza la sua presenza come costituente mineralogico dei materiali impiegati di diversi cicli tecnologici o attività lavorative è da considerarsi altamente probabile, come accade, ad esempio, per i materiali impiegati nel settore edilizio sia in forma massiva sia in forma pulverulenta. Nel caso delle attività di scavo o di estrazione è di fondamentale importanza determinare l'eventuale presenza di quarzo o cristobalite nella composizione mineralogica delle rocce, dei terreni e dei manufatti interessati dalle operazioni di scavo.

Tuttavia, poiché per valutare il rischio occorre verificare l'effettiva presenza di particolato aerodisperso respirabile di SLC, sarà necessario considerare non solo la presenza di materiali contenenti quarzo o cristobalite in percentuali consistenti, ma anche la possibilità che, per effetto di una lavorazione meccanica, i materiali impiegati nel ciclo produttivo possano rilasciare polveri negli ambienti di lavoro.

Nel caso in cui dalla valutazione iniziale emerga che, per effetto delle lavorazioni, non può essere esclusa con certezza la possibilità che quarzo o cristobalite siano presenti nell'aerosol dell'atmosfera del posto di lavoro, sarà necessario procedere ad un approfondimento ulteriore attraverso la cosiddetta *Analisi di Base*.

2.2 Analisi di base

L'analisi di base deve fornire stime quantitative della probabile esposizione degli addetti a SLC; la qualità delle stime deve essere idonea al confronto con il valore limite. In questo caso si può procedere a una quantificazione del rischio basandosi su misurazioni preesistenti, effettuate in luoghi di lavoro con cicli tecnologici, processi di lavorazione e impianti simili a quello in esame. In questa fase e sotto queste condizioni, la valutazione dell'esposizione fondata sui dati quantitativi disponibili può ritenersi pertinente. Se l'attività lavorativa è già avviata, queste informazioni possono essere integrate da misurazioni di esposizione effettuate sul posto di lavoro.

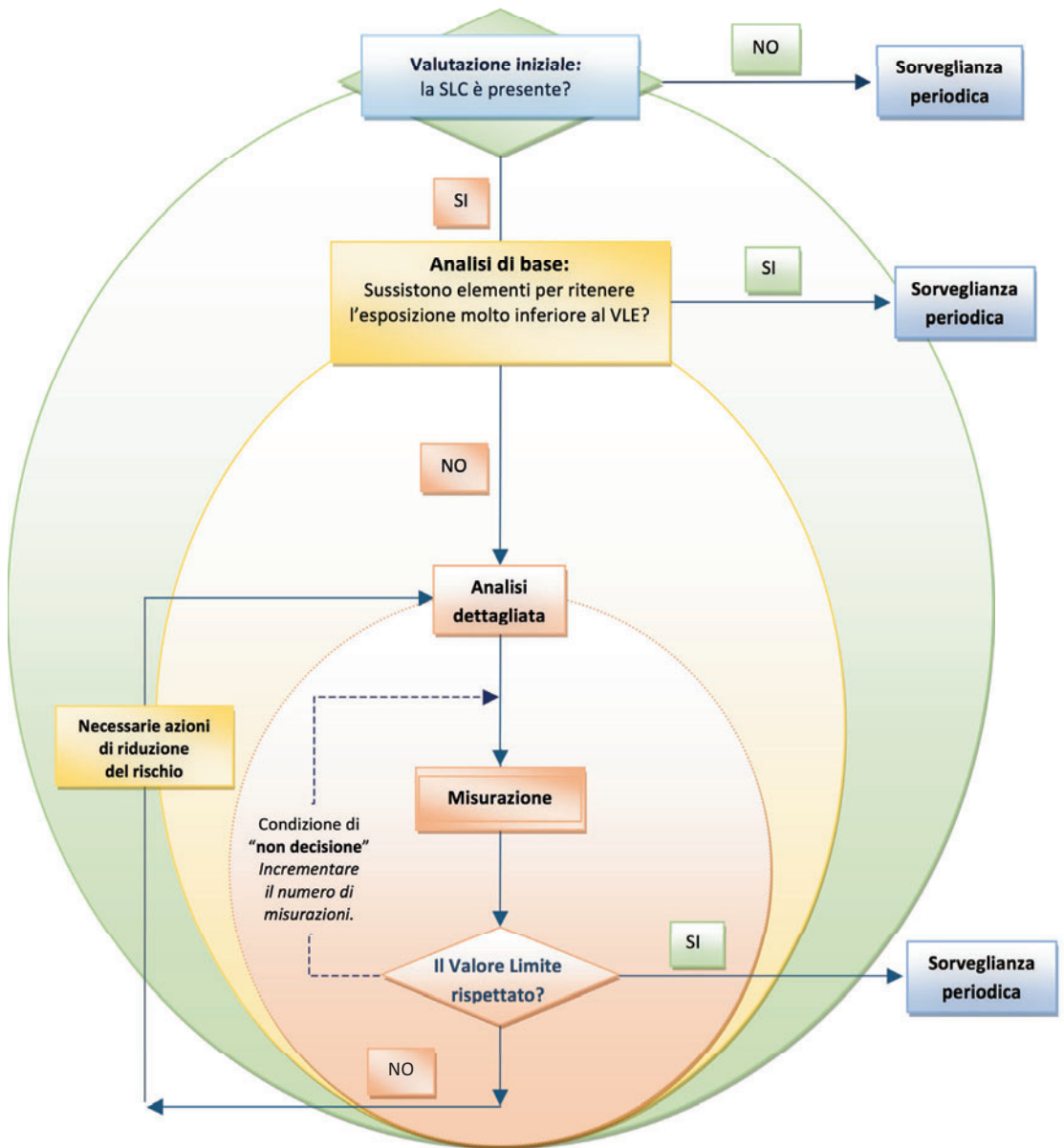


Figura 1 - Valutazione del rischio

2.3 Analisi dettagliata

Al contrario della precedente, l'*Analisi dettagliata* deve fornire informazioni *convalidate e affidabili* (UNI EN 689) sull'esposizione a SLC, qualora questa sia prossima o superiore al valore limite. L'*Analisi dettagliata* ha una connotazione dinamica dell'intero processo di valutazione essendo costituita dalle fasi di:

- valutazione della esposizione professionale a SLC;
- misurazioni periodiche per controllare regolarmente se le condizioni di esposizione a SLC siano cambiate e per accertare che le misure di controllo restino efficaci.

Data la grande variabilità dei luoghi di lavoro, non esiste uno schema formale da seguire obbligatoriamente per la valutazione, ma indicazioni di guida, fornite nella norma UNI EN 689, che il professionista cui è affidata la valutazione deve saper interpretare. Le successive misurazioni periodiche e la scelta della loro frequenza, dipenderanno invece dai risultati delle precedenti misurazioni; per questo motivo i programmi di monitoraggio dell'entità del rischio silice devono essere adattati alle singole realtà, al fine di avere le informazioni necessarie per un efficace controllo.

Le misurazioni vengono effettuate con il *campionamento personale*, prelevando l'aerosol all'altezza delle vie respiratorie del lavoratore. Il campione di particolato respirabile viene trattenuto su un substrato (membrana filtrante o *pad* di schiuma poliuretanic) collocato all'interno di un selettore granulometrico portatile, attraverso il quale fluisce l'aria aspirata tramite una pompa in modo tale da simulare il comportamento dell'apparato respiratorio.

Al contrario di questi, i sistemi di misurazione in punti fissi, *non personali* (anche conosciuti come *campionamenti statici o ambientali*), non possono essere utilizzati *tout court* per valutare l'esposizione dell'addetto nel posto di lavoro, a meno che non sia dimostrato che il risultato ottenuto sia sovrapponibile a quello assicurato dal campionamento di tipo personale.

La strategia di approccio alla misurazione deve assicurare la rappresentatività dei risultati al costo più contenuto possibile. In quest'ottica, le misurazioni possono riguardare anche solo le *condizioni peggiori*, ossia quelle corrispondenti agli episodi in cui si verificano le esposizioni più elevate, o quelle riscontrate in prossimità della fonte di emissione del particolato contenente quarzo o cristobalite. Se l'esposizione professionale a SLC calcolata con questi dati è nettamente inferiore al valore limite, la valutazione può essere conclusa senza ulteriori indagini. Se, invece, i valori di esposizione risultano prossimi al valore limite, sarà necessario eseguire indagini più approfondite.

La strategia di misurazione più utile è certamente quella che prevede una panoramica rappresentativa dell'esposizione nelle diverse condizioni di lavoro (*misurazione rappresentativa*). In questo caso, l'approccio consigliato consiste nel suddividere l'insieme del personale in gruppi omogenei rispetto all'esposizione a SLC. In generale, i gruppi omogenei possono essere identificati con specifiche mansioni che caratterizzano le varie fasi del ciclo produttivo. Per ricondurre i campionamenti a un numero accettabile, per ogni mansione si individua un numero di persone rappresentative dell'intero gruppo e per tale ragione è di fondamentale importanza valutare la sua effettiva omogeneità.

Il numero di persone selezionate e il numero di misure stesse dovrà essere inoltre commisurato alla variabilità, nota o stimata, dell'esposizione a SLC nel gruppo, in rapporto al valore limite di riferimento.

La durata ideale del campionamento è quella dell'intero turno lavorativo, generalmente di 8 ore. Si possono però anche scegliere tempi di campionamento che non coprono l'intero periodo, anche se tale limitazione riduce, come è ragionevole supporre, la rappresentatività della misura nel processo di ricostruzione dell'esposizione a SLC.

Mentre per una buona parte delle attività produttive è plausibile ritenere che le condizioni di esposizione siano abbastanza ripetitive e omogenee, in alcuni specifici cicli tecnologici, come ad esempio nel caso delle costruzioni edilizie, esistono oggettive difficoltà per impostare la migliore strategia di campionamento da adottare, scegliere i gruppi omogenei rispetto all'esposizione e definire la durata ottimale stessa dei prelievi.

Per i casi che si discostano maggiormente dall'omogeneità delle condizioni espositive, solo l'esperienza professionale può facilitare la scelta della corretta strategia d'indagine. In ogni caso le decisioni adottate devono rispettare i principi della rappresentatività dell'esposizione collegata ai livelli di concentrazione del particolato, tipici dell'ambiente di lavoro in esame, anche dal punto di vista statistico e dell'analizzabilità dei campioni, per la quale è richiesto un appropriato livello di affidabilità.

Nel caso in cui siano prevedibili variazioni dell'esposizione tra una giornata e l'altra, le misurazioni dovranno essere eseguite in più giornate, scelte in modo da rappresentare con sufficiente attendibilità tale variazione, considerando in modo proporzionale i valori di concentrazione rilevati rispetto ai tempi di esposizione.

3. Campionamento

In questa sezione vengono descritti i dispositivi e le procedure impiegabili nel caso di campionamenti personali di polveri respirabili contenenti SLC.

3.1 Strumentazione¹³

Pompe aspiranti

La maggior parte dei sistemi di campionamento dell'aerosol prevede l'uso di una pompa aspirante collegata al selettore della polvere attraverso un tubo. Le pompe da usare per il campionamento personale devono possedere le caratteristiche indicate nella norma EN ISO 13137 e in particolare:

- Sistema automatico per il controllo della portata in grado di mantenere la portata volumetrica costante, con una variazione massima del $\pm 5\%$;
- Indicatore di malfunzionamento, il quale, al termine del campionamento, indichi l'interruzione o la riduzione del flusso d'aria, oppure un interruttore automatico che blocchi l'aspirazione quando il flusso della pompa si riduce o si interrompe;
- Sistema di regolazione della portata che possa essere azionato solo manualmente, ad esempio con un giravite, o tramite l'ausilio di un *software*, in modo che sia impedita una variazione accidentale della portata durante l'impiego;
- Sistema di attenuazione delle pulsazioni, che non devono essere maggiori del 10% della portata;
- Motore elettrico alimentato da batteria, preferibilmente in grado di funzionare continuamente per 8 ore, con substrato filtrante che impedisca il passaggio di particolato nei meccanismi della pompa;
- Massa complessiva che, includendo batterie e sistemi di fissaggio integrati, non superi 1,2 kg per pompe con portata fino a 5 L/min, e non superi 2,5 kg per pompe con portate superiori a 5 L/min;
- La pompa è dotata di un timer interno, l'indicazione della durata temporale non dovrebbe deviare di oltre lo 0,5% da quella di un timer calibrato.

Se si sospetta che le batterie dei campionatori personali non siano al pieno dell'efficienza, onde evitare inconvenienti in sede di sopralluogo, si consiglia di effettuare una prova di funzionamento adottando le stesse condizioni (tempi, flussi e selettori provvisti di filtro) che verranno impiegate durante il campionamento. Se alla fine del periodo di prova il flusso impostato è variato meno del 5%, si può procedere con la ricarica e il successivo utilizzo della batteria; in caso contrario va sostituita con una di analoghe prestazioni.

¹³ I riferimenti alle caratteristiche dei prodotti da impiegare per il campionamento della frazione respirabile riportati nel presente paragrafo non rappresentano o implicano da parte del Network Italiano Silice alcuna associazione, affiliazione, cooperazione o sponsorizzazione da parte del Network Italiano Silice e sono finalizzati unicamente a scopo illustrativo, in relazione ai loro requisiti di prestazione.

Selettori per il prelievo della frazione respirabile

Le caratteristiche dimensionali delle frazioni di aerosol di interesse sanitario (respirabile, toracica, inalabile) valide per gli ambienti di lavoro sono definite nella norma UNI EN 481. La frazione di particelle aerodisperse nell'atmosfera di lavoro che penetra in ciascuno dei tre tratti dell'apparato respiratorio è espressa da una curva convenzionale, che esprime l'efficienza di penetrazione in funzione del diametro aerodinamico delle particelle. Il diametro aerodinamico, d_{ae} , differisce da quello geometrico d_{geo} , dipendendo dalla densità, ρ , e dalla forma delle particelle. Nel caso di particelle sferiche il diametro aerodinamico si calcola sulla base della seguente relazione:

$$d_{ae}=d_{geo}\sqrt{(\rho/\rho_0)} \quad [1]$$

dove

$$\rho_0=1 \text{ g/cm}^3 \quad [2]$$

Con riferimento alla curva convenzionale relativa alla frazione respirabile definita dalla UNI EN 481, il valore del diametro aerodinamico, per cui il 50% delle particelle viene raccolto, è posto a 4,0 μm . Di conseguenza, in base all'equazione [1], una polvere costituita da particelle sferiche di quarzo puro, con densità $\rho_{\text{quarzo}}=2.65 \text{ g/cm}^3$ e diametro aerodinamico di 4,0 μm , sarebbe composta da particelle con un diametro geometrico di 2,46 μm .

La norma UNI EN 481 chiarisce che gli strumenti per campionare le particelle aerodisperse allo scopo di misurare le concentrazioni corrispondenti alle frazioni di interesse sanitario devono essere costruiti in modo da rispettare le curve convenzionali di efficienza di campionamento per la sua intera durata. La Norma inoltre puntualizza che, a motivo dell'errore sperimentale associato all'uso dello strumento utilizzato per il prelievo e per la possibile influenza di altri fattori (ad esempio i fattori climatici) sull'efficienza del campionamento, la prestazione di un selettore può variare all'interno di un *range* ben definito per essere considerata accettabile.

Per tale motivo, prima di immettere sul mercato europeo un selettore di misura della concentrazione di particelle aerodisperse, il produttore deve valutarne le prestazioni sottoponendolo ai test previsti dalla norma UNI EN 13205. Con i test sperimentali di laboratorio, effettuati in camera a polvere o in tunnel del vento, il produttore misura l'efficienza di campionamento del selettore facendolo operare ad una serie di valori di portata d'aspirazione, scelti per tentativi, e individuando la portata che meglio approssima la curva teorica in termini di efficienza di campionamento, in modo che sia rispettato il valore del diametro del *cut-off* del 50% della curva convenzionale. La determinazione dell'efficienza di un selettore è infatti un'applicazione sperimentale complessa, affetta da numerose fonti di incertezza quali, ad esempio, il set-up sperimentale, le caratteristiche dell'aerosol utilizzato per la prova, il sistema per il controllo del flusso e il metodo di analisi impiegato per la definizione delle dimensioni delle particelle.

L'impostazione di una portata volumetrica diversa da quella ottimale dichiarata dalla casa produttrice, modifica l'efficienza di campionamento del selettore, cambiando la forma della curva granulometrica del particolato campionato; di conseguenza, la granulometria e la quantità della polvere non corrisponderanno esattamente a quelle della frazione respirabile definita convenzionalmente. Il corretto funzionamento del campionatore

dipende, quindi, dall'impiego dell'appropriato flusso di aspirazione (portata volumetrica) dell'aria attraverso lo strumento.

Per quanto riguarda la "riproducibilità" della *performance* dei vari selettori, i pochi studi reperibili in letteratura, evidenziano un comportamento non sempre uniforme; l'analisi dei dati ottenuti da batterie di test effettuati in laboratori diversi, anche modificando le condizioni di impiego dello strumento, indica che il valore di flusso ottimale per campionare la frazione respirabile può essere leggermente diverso da quello dichiarato dal produttore.

I campionatori di particelle aerodisperse respirabili possono essere costruiti in base di principi di funzionamento diversi che, comunque, prevedono un meccanismo di selezione strutturato per simulare il comportamento delle vie respiratorie superiori e un substrato di raccolta (filtro, schiuma) in grado di catturare con elevata efficienza tutte le particelle che, per via della loro dimensione, sarebbero in grado di penetrare l'albero respiratorio fino a raggiungere la zona alveolare del polmone.

Il sistema più comunemente utilizzato per la sua praticità di impiego è rappresentato da un elutriatore, o ciclone, nel quale il flusso d'aria prelevata all'orifizio di ingresso dello strumento, scorre lungo le pareti interne della camera dello strumento, secondo una spirale discendente. Lungo il percorso, per effetto della forza centrifuga, le particelle più grossolane e pesanti, separandosi dal flusso d'aria, vengono proiettate verso le pareti interne del selettore e infine convogliate sul fondo dello strumento.

Al contrario le particelle più piccole è leggere, corrispondenti alla frazione respirabile, rimanendo in sospensione, vengono trasportate verso lo stadio successivo del campionatore, rappresentato dalla membrana filtrante. Attualmente sono reperibili in commercio diversi cicloni per il campionamento personale delle polveri respirabili che operano a flussi compresi fra 1.7 e 10 L/min¹⁴.

Un'altra tipologia di campionatori è rappresentata dai cosiddetti impattori, ossia sistemi di separazione di particelle strutturati secondo il seguente schema:

- a) uno stadio di ingresso nel quale sono alloggiati i fori di entrata dell'aria, in numero variabile a seconda del modello scelto (in genere quattro) la cui dimensione è relazionata al diametro del cut-off (d_{50}) della convenzione respirabile;
- b) un piatto di raccolta sul quale è poggiato il filtro di campionamento;
- c) un foro di uscita, dimensionato in modo da assicurare che il flusso d'aspirazione sia lo stesso attraverso tutti i fori d'ingresso.

Gli impattori attualmente in commercio per il campionamento personale delle polveri respirabili operano a flussi compresi fra 2 e 8 L/min.

Un ulteriore sistema di campionamento per polveri respirabili è rappresentato dal CIP 10-R. Si tratta di uno strumento nel quale la polvere aerodispersa, a differenza dei precedenti, non viene raccolta su filtro ma intrappolata in un tampone di schiuma poliuretanica collocato nella camera interna dello strumento. La portata del flusso di aspirazione, prodotto da un sistema integrato nel campionatore (motore, batteria e testa rotante ad alta velocità), è di 10 L/min. La selezione della frazione alveolare si ottiene facendo defluire l'aria attraverso due *pad* di schiuma poliuretanica a diversa porosità; che trattengono la frazione più grossolana del particolato, mentre quella respirabile viene raccolta su una terza schiuma poliuretanica di campionamento. L'aria filtrata viene poi rimessa in atmosfera attraverso un foro, da cui esce tangenzialmente rispetto alla testa del selettore.

¹⁴ Fino a 4 L/min i campionatori sono definiti a "basso flusso", oltre questo valore si collocano i campionatori ad "alto flusso".

In Figura 3.1 è riportato un elenco, non esaustivo, dei selettori disponibili in commercio per il campionamento personale delle polveri respirabili, e le loro caratteristiche fondamentali (il flusso d'aspirazione indicato in figura è quello fornito dal produttore).

Studi sperimentali sulla *performance* del campionatore hanno evidenziato, come già anticipato, che in qualche caso può essere necessario modificare il flusso indicato dal produttore. A titolo di esempio va citato il ciclone Dorr-Oliver 10 mm in nylon per il quale, secondo le iniziali indicazioni della casa costruttrice, la convenzione respirabile sarebbe rispettata utilizzando un flusso di aspirazione di 1,7 L/min [Lidén e Kenny (1993) e Lidén e Gudmundsson (1996)]; al contrario, stando alle evidenze sperimentali condotte sulla performance dello strumento, il flusso ottimale da impostare per il campionamento andrebbe ridotto a 1,5 L/min [Görner et al. (2001) e Chen et al. (1999)] o, addirittura, a 1,3 L/min [Tsai e Shih (1995)].

Un secondo esempio è dato dal comportamento del ciclone Casella in plastica, prodotto per funzionare a 2,2 L/min; in base allo studio condotto da Görner et al. (2001) andrebbe utilizzato ad un flusso di 1,9 L/min, mentre secondo Lidén e Kenny (1993) il corretto funzionamento sarebbe garantito impiegando un flusso di 2,1 L/min. Altri esempi riguardano i campionatori ad alto flusso come il GK 2.69 e l'FSP10, usati per molti anni con flussi rispettivamente di 4,2 L/min e 10 L/min, rivisti recentemente dallo studio di Lee et al. (2010) che propongono portate di 4,4 L/min e 11,2 L/min rispettivamente.

Come è logico comprendere, la corretta impostazione del flusso di aspirazione ha una ripercussione diretta non solo sulla granulometria del particolato raccolto, ma anche sulla massa depositata sul filtro e, quindi, sulla concentrazione misurata. In un recente studio sperimentale (Stacey et al., 2013) in cui sono stati posti a confronto 13 selettori di polveri respirabili, campionando in camera a polvere (aria calma) due tipi di polvere standard (ISO 12103-1) con granulometria media ed ultrafine rispettivamente, i selettori con prestazioni più lontane dalla media (SKC in plastica conduttiva e Dorr-Oliver), hanno fornito concentrazioni di silice cristallina, rispettivamente, in eccesso del 34% e in difetto del 27% a confronto con il valore medio calcolato sulla base dei risultati di tutti i selettori utilizzati nello studio. In altri casi, il selettore può sottostimare o sovrastimare una specifica frazione della curva respirabile, come accade per esempio al CIP10-R che preleva un quantitativo inferiore della frazione più fine della curva respirabile corretta. Negli ultimi anni, si è registrato un sensibile miglioramento delle condizioni di polverosità negli ambienti di lavoro e la progressiva riduzione del valore limite di riferimento¹⁵. In presenza di un valore limite di riferimento molto basso, occorre elevare la sensibilità del metodo di analisi per quantificare correttamente masse esigue di analita. A titolo di esempio, se in un ambiente di lavoro si ipotizza una concentrazione di quarzo aerodisperso pari a 0,025 mg/m³, con un campionamento di 4 ore effettuato utilizzando un ciclone che aspira a 2,2 L/min si prelevano 13 µg di quarzo.

¹⁵ L'Acgih nel 2000 ha dimezzato il valore del TLV-TWA® (Threshold Limit Value-Time Weighted Average) da prendere a riferimento per la SLC, portandolo a 0,05 mg/m³; successivamente, nel 2006 il limite è stato ulteriore ridotto a 0,025 mg/m³.



Figura 3.1. - Tipologia, flussi di aspirazione, substrati di raccolta del campione e produttori dei selettori personali per il campionamento delle polveri respirabili¹⁶.

In simili condizioni, il dosaggio della silice prelevata, effettuato con la tecnica diffrattometrica, potrebbe essere affetto da un'incertezza superiore a quella massima raccomandata dalla norma UNI EN 482 e tale da invalidare la misura. Nella Tabella 3.1, vengono riportate le quantità minime di SLC respirabile che occorre raccogliere su filtro in funzione dei valori limite utilizzati in alcuni paesi europei, considerando tempi di campionamento rispettivamente di 4 e di 8 ore: quantità di analita minori determinano, come detto, una maggiore imprecisione dei risultati ottenuti in laboratorio.

¹⁶ Nota: l'uso delle immagini e delle denominazioni con le quali i dispositivi di prelievo vengono commercializzati, viene impiegato, di seguito, al solo a scopo informativo e non costituisce, a nessun titolo, attività di sponsorizzazione o riconoscimento/negazione di qualità relativamente alle loro *performance*.

Limite di esposizione (mg/m ³)	Durata del campionamento	
	8 ore	4 ore
0,1	0,106 mg	0,053 mg
0,05	0,053 mg	0,026 mg
0,025	0,026 mg	0,013 mg

Tabella 3.1 - Massa di SLC misurata sul filtro in corrispondenza di diversi valori del TLV

Per i motivi sopra illustrati, negli ultimi anni, è aumentata la diffusione dei campionatori ad alto flusso che, a parità di tempo di campionamento, consentono di raccogliere su filtro, una massa maggiore di particolato aerodisperso contenente SLC e, quindi, di raggiungere valori di massa misurabili con le tecniche analitiche comunemente impiegate¹⁷.

Allo stesso tempo, però, è necessario considerare gli svantaggi connessi all'uso di questo tipo di campionatori. Innanzitutto, essi utilizzano substrati di campionamento diversi da quelli compatibili per l'analisi diretta: si tratta di filtri con diametri maggiori rispetto a quelli comunemente utilizzati (37 mm invece di 25 mm) o di schiume poliuretaniche. In entrambi i casi il particolato raccolto può essere analizzato solo previa distruzione del substrato e rideposizione del materiale raccolto su un comune filtro da 25 mm. Tale metodologia di preparazione del campione richiede tempi di lavoro aggiuntivi e, se non eseguita correttamente, può determinare sensibili perdite di materiale.

Inoltre, lo spessore dello strato di polvere raccolta può risultare eccessivo e tale da determinare fenomeni di assorbimento di massa nel caso in cui venga impiegata la DRX, o risultare opaco se analizzato con la tecnica FTIR. Ai due aspetti ora descritti va aggiunto anche il fatto che la portata richiesta per mantenere un flusso di campionamento elevato e costante comporta che il lavoratore "indossi" pompe con flussi di aspirazione maggiori, più pesanti e ingombranti.

In conclusione, in assenza di indicazioni cogenti sulle caratteristiche e il corretto impiego dei selettori, è l'esperienza dell'igienista industriale incaricato delle indagini a indirizzare la scelta della strumentazione e dei parametri di campionamento più appropriati da impostare (flusso, durata, ecc.) in funzione delle caratteristiche dell'ambiente di lavoro in esame.

Uno dei criteri per la scelta del selettore si fonda sulla previsione della concentrazione di aerosol e di SLC respirabile nell'ambiente di lavoro in cui saranno effettuati i campionamenti. L'obiettivo sarà sempre quello di ottenere campioni realmente rappresentativi dei reali livelli di esposizione professionale nei quali la massa di SLC sia misurabile, ossia superiore al limite di quantificazione (LOQ) del metodo adottato. Quindi, in ambienti caratterizzati da bassa concentrazione di polvere respirabile sarà necessario utilizzare selettori ad alto flusso e tempi di campionamento lunghi. Al contrario, in luoghi di lavoro con polverosità elevata, la misura corretta potrà essere effettuata impiegando un selettore a basso flusso o riducendo i tempi di campionamento.

Seguendo lo stesso modello di ragionamento, nel caso in cui l'obiettivo della valutazione sia quello di valutare l'esposizione a SLC di fasi tecnologiche di breve durata, la scelta del

¹⁷ Diffrazione dei raggi (DRX) o spettroscopia infrarossa (FTIR)

campionatore da utilizzare per prelevare una quantità significativa di particolato aerodisperso dovrà ricadere su un selettore ad alto flusso.

Substrati di raccolta del campione di polvere respirabile

La deposizione su filtro è la tecnica più largamente utilizzata per il campionamento degli aerosol, sia per il suo basso costo sia per la semplicità d'impiego. Sul mercato esistono mezzi filtranti di vario tipo, dotati di proprietà e caratteristiche diverse adatte a soddisfare i requisiti del campionamento dell'aria.

Tra le membrane filtranti reperibili sul mercato le più idonee all'utilizzo per il campionamento e l'analisi sono quelle in argento (Ag), polivinilcloruro (PVC), esteri misti di cellulosa (MCE) e policarbonato (PCTE). Nel prosieguo vengono descritte le caratteristiche delle principali tipologie di mezzi filtranti.

Filtri in argento (Ag):

La membrana è costituita da uno strato di argento metallico puro. La movimentazione dei filtri con le pinzette è particolarmente agevole anche per lo spessore piuttosto elevato, intorno a 50 µm. Le operazioni di pesatura sono favorite dall'insensibilità dei filtri all'umidità e dall'assenza di problematiche legate a cariche elettrostatiche. Dopo l'apertura della confezione, se lasciati all'aria, i filtri si ossidano e tendono ad aumentare di peso lentamente nel tempo. Per il campionamento delle polveri respirabili è consigliato l'uso di filtri con porosità da 0,8 µm, mentre per la rideposizione per via umida e l'analisi DRX indiretta è richiesto l'uso di filtri con porosità da 0,45 µm. I picchi diffrattometrici dell'argento non interferiscono con quelli di quarzo, fornendo prestazioni particolarmente elevate, caratterizzate anche da un *background* molto basso. Occorre invece prestare attenzione alle interferenze dell'argento sui riflessi $hkl^{18}=200$ e $hkl=102$ della cristobalite. Nell'analisi DRX di filtri di argento ossidati compaiono diversi picchi di diffrazione aggiuntivi che, comunque, non compromettono l'analisi quantitativa della SLC. Questi filtri, inoltre, possono essere direttamente usati per la correzione dell'assorbimento dei raggi X nel caso di campioni di massa elevata, effettuando l'analisi DRX di un picco diagnostico caratteristico dell'argento. Infine, tali filtri non possono essere utilizzati nelle analisi effettuate con tecnica FTIR.

Filtri in esteri misti di cellulosa (MCE):

La membrana è costituita da una miscela di nitrato e acetato di cellulosa. Il filtro ha, in genere, uno spessore di circa 150 µm e la sua manipolazione è agevole. Di contro è particolarmente sensibile alle variazioni di umidità ambientale e ciò determina un'elevata incertezza nella misura gravimetrica, particolarmente significativa per i campioni di polvere di massa esigua. Tale comportamento ne rende necessario il condizionamento a temperatura e umidità controllate prima dell'analisi. Per il campionamento si utilizzano filtri con porosità da 0,8 µm o superiore, se utilizzati in selettori ad alto flusso. Anche per la rideposizione per via umida si possono utilizzare filtri con porosità da 0,8 µm. I filtri in MCE sono trasparenti ai raggi X e attenuano in misura abbastanza ridotta l'intensità dei picchi diffrattometrici del materiale sottostante (alluminio, argento) i cui riflessi possono essere usati per la correzione dell'assorbimento dei raggi X nel caso di campioni di massa elevata.

¹⁸ Indici di Miller identificativi dei riflessi di diffrazione

Filtri in polivinilcloruro (PVC):

Le membrane in PVC con porosità da 5 µm sono, probabilmente, le più utilizzate per il campionamento e l'analisi della polvere respirabile. I metodi di campionamento e analisi del NIOSH e del MDHS, ad esempio, ne prevedono l'impiego. Lo spessore dei filtri è dell'ordine di 150 µm e la sua manipolazione è più delicata rispetto a quella dei filtri d'argento o di MCE; per tale motivo è bene utilizzare pinzette con la punta piatta per non rischiare di forare la membrana. L'assorbimento di umidità è molto basso ma la pesata può risentire della presenza di cariche elettrostatiche, che rendono meno preciso, rispetto ai filtri di argento o di polycarbonato, il risultato della misura. Gli stessi filtri con porosità da 5 µm, con diametro da 25 mm, possono essere utilizzati per la rideposizione per via umida e l'analisi DRX. In questo caso il residuo dopo incenerimento è in genere inferiore all'1%, come nel tipo GLA-5000. L'analisi DRX sul filtro in PVC appoggiato su una base metallica produce un background con fluttuazione più accentuata rispetto a quella prodotta dal solo filtro d'argento. I filtri in PVC sono abbastanza trasparenti ai raggi X, ma l'attenuazione dell'intensità dei picchi diffrattometrici del materiale sottostante (alluminio, argento) è maggiore rispetto a quello prodotta dai filtri di polycarbonato o di MCE. Per usare un riflesso diffrattometrico del metallo per la correzione dell'assorbimento dei raggi X, nel caso di campioni di massa elevata, è bene effettuare l'analisi DRX sullo stesso filtro prima e dopo il campionamento.

Filtri in polycarbonato (PCTE)

La membrana è costituita da un sottile strato di polycarbonato caratterizzato da pori di forma cilindrica di dimensioni particolarmente omogenee, distribuiti piuttosto uniformemente sulla superficie liscia della membrana. Dato lo spessore particolarmente sottile, in genere intorno a 10 µm, la manipolazione di questi filtri con le pinzette può risultare difficoltosa, se non addirittura distruttiva; per tale motivo è bene utilizzare pinzette con la punta piatta per non forare o tagliare la membrana. L'assorbimento di umidità è molto basso e la pesata è stabile. Per il campionamento delle polveri respirabili è consigliato l'uso di filtri con porosità da 0,8 µm. Il metodo francese AFNOR NF X 43-295 consiglia l'uso di filtri con la stessa porosità (ma possono essere impiegati anche filtri con porosità di 0,4 µm) per la rideposizione del campione per via umida nel caso di analisi DRX indiretta. I filtri in polycarbonato sono particolarmente trasparenti ai raggi X, con attenuazione molto ridotta dell'intensità dei picchi diffrattometrici del materiale sottostante (alluminio, argento), i cui riflessi possono essere usati per la correzione dell'assorbimento dei raggi X nel caso di campioni di massa elevata.

Schiume poliuretatiche

A differenza di tutti gli altri tipi di campionatore personale di polvere respirabile, il campionatore CIP10-R utilizza schiume poliuretatiche da 45 gradi¹⁹ per la selezione e il campionamento della polvere respirabile. La schiuma ha diametro di 20 mm e altezza di 14 mm, con foro interno di 8 mm. Le operazioni di pesatura si effettuano dopo condizionamento senza rimuoverla dalla capsula di plastica in cui è alloggiata. La schiuma, a causa della sua igroscopicità, risente dell'assorbimento di umidità, che inficia l'affidabilità delle operazioni di pesata nonostante l'uso di "bianchi" di analisi. Per l'analisi in DRX, la schiuma può essere incenerita per recuperare successivamente il materiale campionato tramite rideposizione per via umida su membrana filtrante. Il processo di calcinazione, tuttavia, può non distruggere completamente la schiuma alterando la successiva determinazione gravimetrica.

¹⁹ Si definisce grado il numero di pori per pollice lineare

Caratteristiche dei substrati di raccolta

Dimensioni delle membrane

I metodi di riferimento sviluppati ed approvati in forma ufficiale in USA ed UK (NIOSH 7500; HSE MDHS 101) per la determinazione della SLC respirabile nelle polveri aerodisperse prevedono l'impiego di mezzi filtranti da 25 o 37 mm di diametro in cloruro di polivinile (PVC), in PVC-acrilonitrile o in argento da 25 mm. L'uso di membrane da 37 mm produce un campione di polvere distribuito su di una superficie eccessivamente estesa rispetto all'apertura del fascio di raggi X; per questo motivo, a seguito del campionamento, è previsto l'incenerimento della membrana e il trasferimento del particolato raccolto su una membrana da 25 mm, come indicato nel metodo NIOSH.

Caratteristiche igroscopiche delle membrane

Il peso del filtro, prima e dopo la fase di campionamento, può variare fortemente per la presenza di umidità che può essere assorbita dal supporto stesso o trattenuta a causa della igroscopicità delle particelle adese sulla membrana filtrante. I filtri cellulosici sono i più sensibili all'assorbimento dell'umidità, mentre lo sono molto meno quelli realizzati in argento metallico (Ag) e alcuni tipi di filtri in PVC. Per mantenere sotto controllo e minimizzare gli inconvenienti indicati durante la determinazione gravimetrica occorre fare riferimento ai criteri descritti nella norma standard ISO 15767, recepiti nel metodo di riferimento UNICHIM n. 2010.

Bilancia

La bilancia da impiegare nelle fasi di pesatura dei filtri e dei campioni prelevati sul luogo di lavoro deve essere in grado di apprezzare almeno 0,01 mg, secondo quanto riportato nel Metodo UNICHIM 2010. Tuttavia, per la preparazione delle rette di taratura in laboratorio, essendo necessario analizzare campioni standard con piccole quantità di polvere depositata su membrana, è opportuno pesare i campioni di riferimento con una bilancia in grado di leggere 0,001 mg, come previsto dal Metodo UNICHIM 2398. Il piatto della bilancia deve essere sufficientemente capiente per contenere i substrati filtranti impiegati, evitando che sporgano al di fuori dei margini del piatto. L'accuratezza della bilancia dovrà essere controllata periodicamente, a intervalli di tempo raccomandati dal produttore, utilizzando pesi di riferimento standard calibrati secondo la ISO DIS 15767.

Per quanto riguarda il problema della possibile presenza di cariche elettrostatiche sulla superficie di alcuni tipi di membrane che influenzano la determinazione corretta del peso dei filtri, sarebbe opportuno utilizzare bilance, dotate di dispositivo per minimizzare il loro effetto.

Attrezzature di corredo

Nella pianificazione del campionamento è necessario avere in dotazione:

- pinzette, preferibilmente a punta piatta;
- portafiltri in plastica;
- cronometro;
- tubi per i raccordi di materiale adeguato;
- portacampionatori muniti di cinghia e tracolla per posizionare adeguatamente la strumentazione di prelievo sul corpo del lavoratore;
- termometro-barometro.

3.2 Campionamento nel luogo di lavoro

3.2.1 Pesatura dei substrati di raccolta della polvere

Le membrane filtranti vengono prelevate con le pinzette e pesate prima di inserirle all'interno del dispositivo di campionamento. Le schiume poliuretaniche vanno pesate inserite nelle capsule di prelievo: per questo motivo durante la fase di introduzione e di estrazione dalla capsula i supporti filtranti vanno manipolati avendo cura di indossare guanti.

Anche se i supporti filtranti prescelti presentano caratteristiche di scarsa igroscopicità, è buona norma effettuare le pesate dopo averli lasciati in sala bilance per una notte in contenitori porta-filtro con il coperchio leggermente aperto, in modo da garantire il raggiungimento dell'equilibrio termo-igrometrico con l'atmosfera della sala. Per le schiume poliuretaniche è consigliato, dopo un campionamento in ambiente molto umido, porre le capsule contenenti i *pad* di schiuma in un forno a circa 50-60°C per 4 ore prima del condizionamento, per rimuovere l'eccesso di umidità assorbito.

In parallelo con le pesate dei filtri per il campionamento, e nelle stesse condizioni, vengono anche pesati tre filtri "bianchi" di riferimento, dello stesso tipo di quelli usati per il campionamento. Analogamente, per le schiume poliuretaniche il "bianco" d'analisi è costituito dall'insieme schiuma/capsula. La quantità di polvere raccolta su ogni filtro o schiuma si calcola dall'equazione:

$$P_{\text{campione}} = (F_{\text{dopo}} - F_{\text{prima}}) - (B_{\text{dopo}} - B_{\text{prima}})$$

dove:

P_{campione} peso della polvere depositata sul substrato di campionamento (filtro o schiuma-capsula);

F_{dopo} peso del substrato di campionamento e della polvere raccolta a seguito della fase di misura;

F_{prima} peso del substrato di campionamento rilevato prima della fase di misura;

B_{dopo} peso del substrato di campionamento del "bianco" misurato nella stessa sessione di pesatura successiva alla fase di misura (F_{dopo});

B_{prima} peso del "bianco" di riferimento rilevato nella stessa sessione di pesata precedente alla fase di misura (F_{prima});

3.2.2 Preparazione della strumentazione

Prima dell'uso, i selettori dimensionali e l'alloggiamento dei substrati di raccolta devono essere puliti. In via preliminare le parti che verranno in contatto con la polvere, andranno smontate, lavate con soluzione detergente, risciacquate accuratamente con acqua e lasciate asciugare prima di essere assemblate di nuovo all'interno del dispositivo di prelievo. Per effettuare queste operazioni fare riferimento alle istruzioni del fornitore.

In un ambiente pulito e non contaminato dall'analita d'interesse, si inserisce nell'alloggiamento delle membrane il substrato filtrante (o la capsula contenente la schiuma poliuretanica) già pesato. Ogni linea di campionamento e ogni contenitore per trasporto dei substrati filtranti viene etichettato per garantire una identificazione univoca, e l'ingresso del selettore viene coperto per prevenire contaminazioni accidentali.

Il selettore va assemblato facendo attenzione a serrare bene le eventuali ghiere. In alcuni tipi di ciclone, infatti, la portata può variare anche di 0,1 L/min in funzione di quanto è stretta la ghiera; d'altro canto, stringendo troppo, vi è il rischio di danneggiare il filtro.

Per la verifica strumentale delle eventuali perdite dai selettori sono disponibili due tecniche: la prima prevede l'uso di un manometro (Van der Heever, 1994) e la seconda quello di un *optical counter* o di un *condensation particle counter* (Baron, 2002). La verifica sui selettori dovrebbe essere effettuata periodicamente, testando le prestazioni di ciascun operatore addetto alle misure.

Il tubo di connessione tra selettore e pompa deve essere di materiale idoneo (ad esempio PVC o *tygon*). Il diametro interno, l'elasticità e la rigidità intrinseca del tubo devono essere adeguati a garantire la tenuta del collegamento a ciclone-campionatore e, allo stesso tempo, evitare che possano verificarsi piegamenti o strozzature accidentali durante il campionamento.

3.2.3 Controllo della portata

Il controllo della portata del flusso che attraversa la linea di campionamento viene effettuato con un flussimetro che, a seconda del principio di funzionamento, può essere:

- flussimetro a bolla;
- flussimetro a pistone;
- flussimetro di massa;
- rotametro.

I flussimetri a bolla e i flussimetri a pistone possono essere utilizzati anche come calibratori standard primari, la cui accuratezza è tracciabile rispetto a standard nazionali. Ogni produttore fornisce per il proprio strumento l'intervallo di misura del flusso (L/min), i relativi *range* di accuratezza della misura (% della lettura) e di temperatura. Molti flussimetri, anche primari, sono portatili e possono essere utilizzati non solo in laboratorio ma anche nel sito di campionamento. Il flussimetro non dovrebbe causare perdite di carico durante la calibrazione delle linee di campionamento.

La calibrazione della portata del flusso deve essere effettuata attraverso la linea di campionamento pompa-selettore (con il filtro montato all'interno del selettore) utilizzando un calibratore standard primario, in un luogo pulito. Idealmente, la calibrazione viene effettuata in sito, prima dell'avvio delle misure. Se questo non è possibile, in sito si può utilizzare un flussimetro secondario (per esempio un rotametro), controllato periodicamente in laboratorio per confronto con il flussimetro primario. Prima di effettuare la misura, è necessario lasciare che la portata si stabilizzi (in genere è sufficiente qualche minuto). La portata viene impostata al valore richiesto con un'accuratezza del $\pm 5\%$ rispetto al valore prefissato.

Selettore, pompa e flussimetro devono essere collegati secondo le modalità indicate nel manuale di istruzioni fornito dal produttore per lo specifico selettore. I selettori con un unico ingresso per l'aria vengono calibrati collegando il calibratore al selettore e questo alla pompa (Fig. 3.2.3A). Se il selettore ha più ingressi per l'aria, questa disposizione non è possibile ed è necessario l'uso di un barattolo (Fig. 3.2.3B) o di un cilindro (Fig. 3.2.3C) di calibrazione a tenuta d'aria. In alternativa, il selettore può essere collegato al tubo di aspirazione del calibratore, come riportato in Figura 3.2.3D.

Prima di effettuare la misura, è necessario lasciare che la portata si stabilizzi (in genere è sufficiente qualche minuto) impostando il flusso al valore richiesto con un'accuratezza del $\pm 5\%$ rispetto al valore prefissato

La calibrazione può essere influenzata dalle condizioni di temperatura, pressione e umidità del luogo di lavoro. Alcuni flussimetri dispongono di un sistema di correzione automatico che tiene conto del principio di funzionamento del flussimetro impiegato. Un utile strumento per la correzione da applicare al calcolo della portata è rappresentato da un foglio di calcolo Excel, messo a punto dall'IRSST canadese (*Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail*) e scaricabile dal sito web: <http://www.irsst.qc.ca/en/-tool-correction-of-pump-flows.html>.

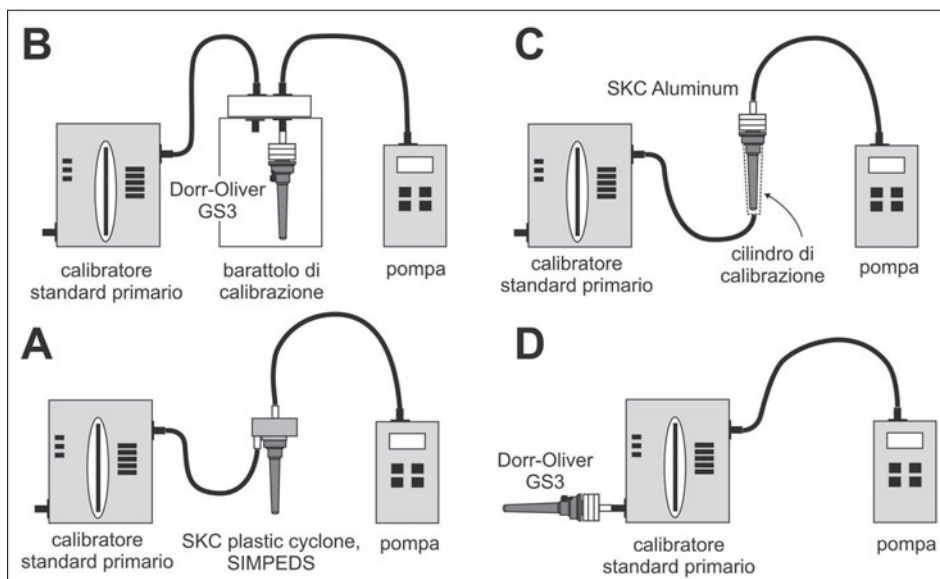


Figura 3.2.3. - Assemblaggio della linea di calibrazione per vari tipi di selettore

A differenza degli altri selettori, il campionatore CIP10-R non ha una pompa esterna, ma funziona con una batteria ricaricabile che alimenta un sistema motorizzato²⁰ strutturato per produrre una portata di aspirazione di 10 L/min, con un flusso di ingresso dell'aria in posizione assiale ed una uscita tangenziale²¹. Prima della sessione di campionamento è comunque necessario effettuare un controllo utilizzando un tachimetro ottico per verificare la velocità di rotazione della testa dello strumento²².

²⁰ Si tratta di un motorino, che mette in rotazione un asse sul quale è alloggiata la capsula contenente il supporto filtrante in spugna sintetica poliuretanica; la rotazione genera una aspirazione centrifuga lungo l'asse.

²¹ Per tale dispositivo la calibrazione può essere eseguita esclusivamente dal costruttore che, avvalendosi di una specifica attrezzatura, calibra lo strumento regolando la velocità di rotazione del motorino.

²² Trattandosi di una misura di velocità di un oggetto che ruota a diverse migliaia di giri al minuto, la taratura dello strumento può risultare particolarmente delicata. Considerando che la portata del flusso è lineare con la velocità di rotazione, la lettura al tachimetro può subire al massimo una variazione del $\pm 5\%$ rispetto al valore di velocità indicato dal costruttore (6800 giri/minuto), come previsto dalle norme tecniche.

3.2.4 Predisposizione della linea di campionamento sul lavoratore

La pompa deve essere posizionata all'altezza della vita, attaccata alla cintura o ad altro sistema analogo (ad esempio, un sistema di cintura e tracolla), in modo che non intralci il normale svolgimento dell'attività lavorativa. Il tubo di raccordo tra pompa e selettore non deve essere soggetto a strozzature, né essere lungo tanto da determinare intralcio alla gestualità del lavoratore. Il selettore dimensionale deve essere indossato in modo che l'ingresso dell'aria sia posizionato secondo le istruzioni del fabbricante. La testa del selettore dimensionale deve essere posizionata nella "zona di respirazione" del lavoratore. Tecnicamente, la zona respiratoria corrisponde ad una semisfera, generalmente con raggio di 30 cm, che si estende davanti al viso del lavoratore, centrata sul naso (ISO 24095).

In molte attività lavorative la collocazione sul bavero destro o su quello sinistro della giacca, può determinare una differenza statisticamente significativa nelle concentrazioni di SLC misurate. Questa differenza dipende dalla posizione della sorgente di polverosità rispetto al lavoratore. Nei test effettuati in doppio utilizzando un GS3 situato sulla parte destra del corpo ed uno situato sulla parte sinistra, la media delle differenze è risultata del 22%, con un intervallo di confidenza della media di 5,4-38,9 (test di Bland e Altman sulle differenze percentuali) (Sciarra et al., 2009). Per ottenere dati di campionamento più corretti, che siano effettivamente rappresentativi di ciò che viene inalato, il posizionamento del selettore dovrebbe essere effettuato il più possibile vicino al viso e in posizione centrale. Spesso, però, è inevitabile il posizionamento sul lato destro o sinistro del corpo del lavoratore. In questi casi, è preferibile fissare il selettore sul lato più vicino alla sorgente di polverosità, al fine di non sottostimare il rischio.

3.2.5 Procedura di campionamento personale

Per iniziare l'operazione di campionamento, si toglie la copertura di protezione, si avvia la pompa e si registra il tempo. L'accensione del CIP10, al contrario, avviene passando il magnete in dotazione sul sensore situato sul campionatore: in tal modo si attiva l'impulso che avvia il motore e accende il led. Durante il campionamento, è bene controllare periodicamente che la pompa funzioni correttamente e che i tubi della linea di prelievo siano sempre agganciati e non presentino strozzature, eventualità, queste ultime, che possono presentarsi con una certa frequenza in attività che comportano elevata gestualità da parte del lavoratore.

Durante il campionamento possono essere misurate e registrate la temperatura e la pressione atmosferica.

Al termine del campionamento e prima di spegnere la pompa, si misura la portata volumetrica, mediante il flussimetro calibrato, con un'accuratezza di 0,1 L/min. Se le due portate (pre e post campionamento) differiscono tra di loro di oltre il 5%, il campione va considerato non valido; in caso contrario si assume che la portata media sia uguale alla portata raccomandata.

3.4 Operazioni successive al campionamento e trasmissione dei campioni al Laboratorio

Al termine del controllo finale si spegne la pompa, si toglie dal lavoratore l'equipaggiamento indossato per il campionamento, evitando di sottoporlo a forti urti. Il sistema di campionamento viene quindi portato in un luogo pulito e privo di polvere, quale quello utilizzato per la preparazione del medesimo. I cicloni devono essere mantenuti in posizione verticale finché la pompa viene spenta ed il filtro di raccolta rimosso.

Il filtro di raccolta della polvere viene estratto con le pinzette e inserito in un contenitore in plastica conduttiva idoneo al trasporto, opportunamente etichettato. In tutte le manipolazioni si deve porre particolare attenzione a non piegare o addirittura tranciare i filtri ed evitare, inoltre, che gli stessi siano soggetti a urti o scossoni o che vengano in contatto con altre sostanze che possano contaminarli. Inoltre, è necessario fare molta attenzione a prevenire la perdita di polvere dai filtri molto carichi.

I dati relativi al campionamento più significativi devono essere registrati e conservati, utilizzando una modulistica adeguata. Si deve annotare, in particolare, l'attività svolta dal lavoratore su cui si è effettuato il campionamento, il luogo in cui svolge le sue funzioni, l'ora di inizio e quella di fine campionamento, le eventuali pause, le condizioni atmosferiche (temperatura e pressione).

I filtri da sottoporre ad analisi diffrattometrica o spettrofotometrica, una volta identificati in maniera univoca per mezzo di etichette applicate ai portafiltri, devono essere sempre accompagnati dal relativo documento identificativo.

La loro trasmissione al Laboratorio d'analisi, diretta o tramite il servizio postale, va poi eseguita facendo uso di contenitori idonei al trasporto e adottando accorgimenti quali, ad esempio, l'interposizione di materiale che possa proteggerli dagli urti. In ogni caso, va evitato l'impiego di imballaggi la cui rimozione possa risultare difficoltosa o determinare la perdita di informazioni (*copia del modulo di trasmissione, sigla identificativa sui portafiltri*) utili per la identificazione dei campioni stessi.

In laboratorio è necessario ispezionare il contenitore di trasporto, al fine di rilevare eventuali perdite di materiale dal filtro. Nel caso in cui siano verificate delle perdite, il campionamento non è da ritenersi valido.

4. Analisi per la determinazione della SLC su filtro

4.1 Il dosaggio della SLC

La valutazione dell'esposizione professionale alla SLC fonda sulla possibilità di quantificare il contenuto di tale analita nelle polveri aerodisperse nell'ambiente di lavoro.

D'altra parte, al fine di stimare il contenuto potenziale di SLC aerodispersa negli ambienti di lavoro, può essere interessante conoscere il tenore di silice nelle materie prime e nei prodotti, possibili sorgenti di generazione di polveri respirabili durante una varietà di lavorazioni normalmente eseguite negli ambienti di lavoro.

Per il dosaggio della SLC nei materiali esistono diversi metodi d'analisi messi a punto per questa finalità: attualmente ne sono in fase di sviluppo di nuovi.

4.2 Fasi cristalline della silice

La silice cristallina è presente in un gran numero di forme politipiche. L' α -quarzo è l'unico polimorfo della SLC veramente stabile a temperatura ambiente e a pressione atmosferica; per tale motivo, è il più diffuso e abbondante costituente minerale delle rocce. Il campo di stabilità per gli altri polimorfi della SLC è situato alle alte temperature e pressioni. Ciascuno dei principali polimorfi della SLC (quarzo, cristobalite e tridimite) può cristallizzare in forme strutturali di bassa temperatura (α), stabili alle normali condizioni ambientali, o di alta temperatura (β) che, a differenza delle precedenti, tendono a trasformarsi quasi istantaneamente nelle forme α quando la temperatura scende al di sotto di quella di transizione. Alcuni studi, tuttavia, hanno mostrato che la β -cristobalite può essere stabile a temperatura ambiente in presenza di certi ossidi (Perrotta et al, 1989) e la sua presenza è stata riscontrata in materiali isolanti devetrificati costituiti da fibre ceramiche (Young et al, 1989; Brown et al, 1992; Laskowsky et al, 1994).

In questa sede si analizzeranno potenzialità, limiti e metodi delle tecniche d'analisi utilizzate per determinare le fasi di quarzo e di cristobalite della silice depositata su filtro.

4.3 Procedure e tecniche d'analisi

A seconda della finalità dell'analisi le tecniche analitiche per determinare il contenuto di SLC possono essere impiegate per il relativo dosaggio:

- nelle polveri depositate su membrana filtrante tramite analisi diretta del filtro;
- previa rideposizione ad umido della polvere campionata su un altro substrato di raccolta;
- nei campioni massivi.

La rideposizione delle polveri campionate è richiesta quando il supporto filtrante del sistema di campionamento prescelto è costituito da schiume poliuretaniche o da membrane filtranti con diametro di 37 mm, solitamente impiegate nei selettori ad alto flusso, e non idonee all'analisi diffrattometrica diretta. In tal caso l'analista deve distruggere il supporto e rideporre la polvere su uno di dimensioni adeguate, seguendo una specifica procedura che necessita di tempi più lunghi e di una maggiore accuratezza durante i vari passaggi; ciò è necessario per evitare che possano verificarsi perdite di

materiale. Al contrario, per ciò che riguarda i campioni massivi, si registra l'esigenza di definire metodi utili alla classificazione e alla etichettatura dei materiali contenenti silice.

Le tecniche analitiche maggiormente applicate alla determinazione della SLC sono la spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier (IRTF) e la diffrazione dei raggi X (DRX), basata sulla risposta delle fasi cristalline all'irraggiamento con raggi X che, al momento, è la tecnica attualmente più utilizzata in Italia per la determinazione della SLC su filtro. Per entrambe sono state messe a punto e validate da autorevoli Organismi nazionali specifiche metodiche d'analisi.

La sezione 1.3 Riferimenti normativi del presente documento riporta un elenco dei metodi d'analisi a oggi disponibili.

La norma ISO 24095 fornisce una disamina dei principi base, delle potenzialità e dei limiti delle due tecniche analitiche applicate al dosaggio della SLC respirabile, unitamente agli accorgimenti di *buona pratica* da adottare nel relativo utilizzo. Vengono fornite inoltre indicazioni riguardanti i controlli di qualità, interni ed esterni, che il laboratorio responsabile dell'analisi è chiamato ad effettuare al fine di garantire l'affidabilità dei risultati forniti. Al momento sono in fase di elaborazione e al vaglio dell'iter di approvazione richiesto in ambito ISO alcuni metodi d'analisi relativi al dosaggio, diretto e indiretto, della SLC respirabile per via diffrattometrica e tramite spettroscopia infrarossa²³.

Sia per la DRX sia per la IRTF esistono diverse metodiche, che prevedono modalità operative diverse sia per la fase di preparazione del campione sia per quella di taratura. Entrambe le tecniche di analisi possono essere impiegate tanto nell'analisi diretta del particolato quanto in quella indiretta, che richiede un pre-trattamento della membrana di campionamento.

Nel prosieguo verranno illustrate nel dettaglio le caratteristiche delle due tecniche in riferimento a tali metodi d'analisi.

Per quanto riguarda l'analisi nei prodotti in massa, l'Allegato C riporta una rassegna di approcci metodologici adottabili.

4.3.1 IRTF e DRX: principi teorici

Analisi diffrattometrica

Il principio fisico su cui si basa la diffrazione è lo *scattering* elastico coerente: il fenomeno della diffrazione nasce infatti dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari. Per manifestarsi, il fenomeno richiede necessariamente la presenza di una struttura cristallina ordinata a lungo raggio, tipica dei minerali. La diffrazione è regolata dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

con:

- n = numero intero
- λ = lunghezza d'onda dei raggi x
- d = distanza reticolare tra i piani (Å)
- θ = angolo di incidenza del fascio di raggi X.

²³ ISO TC 146/SC 2 N 153 Workplace Air - Analysis of respirable crystalline silica by X-ray diffraction — Part 1: Direct on-filter method; ISO TC 146/SC 2 N 514 Workplace Air - Respirable crystalline silica by X-ray diffraction — Part 2: Method by indirect analysis; ISO/TC 146/SC 2 Workplace air - Measurement of respirable crystalline silica by infrared spectrometry.

Nella sua applicazione allo studio delle polveri (XRPD, *X-ray powder diffraction*), la diffrazione di raggi X permette di identificare e quantificare le varie componenti minerali presenti in un campione solido, discriminare gli eventuali polimorfi e, infine, ricavare anche utili informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti. Gli elementi di base che compongono un diffrattometro a raggi X sono:

- sorgente di raggi X;
- fenditure per collimare i raggi X;
- portacampione;
- rivelatore e contatore.

Il segnale registrato è rappresentato da un diagramma (diffrattogramma) in cui si legge direttamente l'intensità dei picchi corrispondenti agli angoli di diffrazione. Le aree dei picchi sono direttamente proporzionali alle intensità dei raggi diffratti per cui, nota la lunghezza d'onda della radiazione incidente, mediante l'equazione di Bragg, si ricavano i valori delle distanze reticolari del materiale cristallino analizzato. Il principio alla base dell'analisi quantitativa tramite DRX è rappresentato dalla proporzionalità esistente tra l'intensità di raggi X diffratti e la quantità della fase cristallina nella miscela. Le determinazioni della SLC fondano sulla rivelabilità, l'identificazione e la quantificazione dei riflessi di maggiore intensità di quarzo e cristobalite. In particolare per il quarzo, si analizza l'intorno angolare dei riflessi $hkl=101$ ($d=3,34\text{\AA}$, $2\theta=26,63^\circ$) e $hkl=100$ ($d=4.26$, $2\theta=20,85^\circ$) con $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,540598$) di massima intensità.

Spettrometria all'infrarosso. (IR)

La spettrometria IR si basa sul principio fisico per cui le radiazioni infrarosse ($0,8\div300\text{ }\mu\text{m}$ circa) producono delle modificazioni nello stato rotazionale e vibrazionale delle molecole. Solitamente uno spettro infrarosso riporta il valore della trasmittanza T^{24} in funzione della lunghezza d'onda (espressa in numeri d'onda: cm^{-1}). Gli spettri si presentano in forma di bande piuttosto che di linee perché una singola variazione dell'energia vibrazionale è accompagnata da un certo numero di variazioni dell'energia rotazionale. Vi sono due diversi tipi di vibrazione molecolare:

- *stretching*: si tratta di una vibrazione indotta dall'irraggiamento IR per la quale la distanza interatomica tra gli atomi subisce una variazione dimensionale lungo l'asse di legame che si accorcia e si allunga ritmicamente;
- *bending*: in tal caso l'energia fornita dalla radiazione infrarossa può provocare una variazione del valore dell'angolo di legame esistente tra i diversi atomi o mettere in movimento uno specifico gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si verifichi alcuna variazione della distanza interatomica tra gli atomi costituenti il gruppo.

Lo spettro registra solo le vibrazioni che danno luogo a una variazione ritmica del momento di dipolo²⁵ di una molecola. La tecnica IR, di norma impiegata per l'analisi qualitativa nel campo della chimica organica, permette l'identificazione delle sostanze pure come anche l'individuazione di eventuali impurezze presenti in miscele. Lo spettro IR è, in sintesi, una sorta di "impronta digitale" di un composto così che, in genere, è sufficiente,

²⁴ Si definisce trasmittanza il rapporto tra potenza radiante trasmessa da un campione I e potenza radiante incidente sul campione I_0

²⁵ Si tratta di una grandezza di tipo vettoriale, misurata in coulomb/metro che definisce la polarità del sistema.

per l'identificazione di una sostanza pura, paragonarne lo spettro con quello di sostanze note al fine di verificarne l'identità. L'analisi quantitativa si basa sull'applicazione della legge di Lambert e Beer:

$$\log \frac{I}{I_0} = (a \ b \ c)$$

con:

- a** = spessore del campione attraversato dal raggio incidente (cm);
- b** = assorbività del campione ($\text{g}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$);
- c** = concentrazione della soluzione del campione (g L^{-1}),

e utilizza il metodo dello standard esterno. I componenti di base di uno spettrofotometro IR a doppio raggio sono:

- Sorgente della radiazione (filamento di Nernst o Global);
- Area del campione (cella di riferimento e cella del campione);
- Fotometro;
- Monocromatore;
- Detector (termocoppia).

La spettrometria IR, soprattutto nella sua applicazione in trasformata di Fourier²⁶, viene utilizzata per la quantificazione della fase quarzo in relazione alla specifica curva di assorbanza con picchi principali a 780 e 799 cm^{-1} .

4.3.2 Determinazione della silice cristallina in polveri respirabili mediante diffrazione di raggi X: analisi diretta su filtro

In questa sezione si descrivono i principi e i requisiti minimi richiesti al metodo di determinazione delle fasi α -quarzo e cristobalite della SLC contenuta nelle polveri respirabili tramite DRX²⁷. Le modalità di campionamento della polvere respirabile consistono in prelievi di tipo personale, così come descritti nel capitolo 3.

Principio del metodo

Le quantità di quarzo e di cristobalite sul filtro sono ricavate applicando un metodo a standard esterno, che consiste nel confronto tra il segnale diffrattometrico acquisito dall'analisi del campione incognito con quello delle rette di taratura costruite con filtri-campione contenenti quantitativi noti di materiali di riferimento (α -quarzo o cristobalite). La determinazione diffrattometrica fornisce risultati espressi in termini di massa di SLC respirabile; per calcolarne il valore della concentrazione è necessario considerare il volume di aria aspirato durante il monitoraggio, determinato dal prodotto fra flusso di aspirazione e tempo di campionamento.

²⁶ L'operazione di trasformata di Fourier permette di calcolare uno spettro nel dominio della frequenza a partire da un segnale strumentale acquisito nel dominio del tempo (o dello spazio).

²⁷ Ove esplicitamente richiamato si fa riferimento al Metodo UNICHIM 2398:2011 "Ambienti di lavoro – Determinazione della silice cristallina in polveri respirabili mediante diffrazione dei raggi X direttamente sul filtro di campionamento".

Sulla base del volume di aria campionata e della massa di polvere totale respirabile determinata gravimetricamente, si calcolano la concentrazione di SLC respirabile nell'atmosfera di lavoro e la sua frazione percentuale nel campione di polvere prelevato.

La norma UNI EN 482 stabilisce i requisiti generali per le prestazioni di procedure di misura di agenti chimici. Per poter confrontare i dati dell'esposizione per inalazione di composti chimici con i valori limite di Legge si fa riferimento alla norma UNI EN 689. Entrambe le norme, appartenenti alla serie "Atmosfera in ambiente di lavoro", sono citate nell'allegato XLI del D.lgs. 81/2008 e s.m.i. come metodiche standardizzate cui far riferimento nei casi in cui si renda necessario effettuare misurazioni di agenti chimici (Art. 225, comma 2).

Il limite inferiore del campo di applicazione del metodo, corrispondente al valore minimo rivelabile analiticamente, deve essere calcolato sperimentalmente dal laboratorio che effettua le analisi (si veda in proposito la sezione 4.4.6).

Il limite superiore del campo di applicazione del metodo è rappresentato dal quantitativo totale di polvere respirabile che può essere raccolta sulla membrana filtrante senza determinare perdite significative (inferiori al 5%) di materiale durante il campionamento e il successivo trasporto: se il campionamento prevede l'impiego di filtri di diametro pari a 25 mm, tale valore corrisponde a circa 4 mg (ISO 24095), purché vengano utilizzati idonei portafiltri per l'invio del campione al laboratorio di analisi (Kunkar et al., 2010).

Dotazione strumentale

Diffrattometro

La determinazione analitica presuppone che il laboratorio disponga di un diffrattometro a raggi X, adattato per campioni in polvere policristallina, con configurazione geometrica Bragg-Brentano ("a campione piatto", "a riflessione", "para-focalizzante" o "semi-focalizzante") utilizzata per le misure su campioni di filtri. Poiché, nella maggior parte dei casi, l'anodo del tubo utilizzato quale sorgente di raggi X è costituito da un filamento in rame (Cu), la radiazione di interesse per le analisi diffrattometriche è la $\text{CuK}\alpha$.

I rivelatori tipicamente utilizzati sono quelli "puntuali" in scansione angolare (di 2θ) in cui l'intensità è registrata da un contatore di raggi X di tipo *gas-proporzionale*, a *scintillazione* o a *stato solido* (Si-Li) posto a valle di una fenditura: le prestazioni di misura di questi tre tipi di rivelatore sono confrontabili anche se i primi due devono essere combinati a un monocromatore (tipicamente di grafite sul raggio diffratto) per selezionare l'energia corrispondente alla radiazione incidente utilizzata. Sono disponibili sul mercato anche sistemi di rivelazione alternativi a quelli citati in precedenza: si tratta di rivelatori allo stato solido, lineari o areali, che, a differenza di quelli tradizionali, offrono una maggiore rapidità di scansione se utilizzati per un'analisi ad ampio *range* angolare²⁸.

Bilancia analitica

Per la determinazione gravimetrica della polvere respirabile è sufficiente una bilancia a 5 cifre (unità formato: 10 µg).

Per la preparazione dei filtri campione di taratura dell'analisi DRX, occorre, invece, una bilancia a 6 cifre (unità formato: 1 g);

²⁸ La differenza di prestazione più rilevante rispetto ai rivelatori tradizionali sta nella rapidità dell'analisi nel caso di scansioni su ampio *range* angolare mentre nel caso tipico dell'analisi di singoli riflessi, per intervalli angolari di scansione dell'ordine del grado 2θ , tali differenze sono più contenute.

Dispositivo per l'impolveramento dei filtri

La preparazione di membrane filtranti di riferimento per la taratura DRX, mediante deposizione di quantità note del materiale di riferimento α -quarzo e/o cristobalite, viene eseguita ricorrendo ad un'opportuna camera di esposizione. Un esempio di schema costruttivo di tali camere, realizzato dall'HSE britannico, è riportato nel metodo MDHS 101 dell'HSL.

Materiali di riferimento delle fasi di silice libera cristallina

La preparazione dei campioni di riferimento a contenuto noto di α -quarzo e di cristobalite da impiegare per la taratura del sistema diffrattometrico di misurazione, deve essere realizzata con materiali di riferimento dei quali siano note le percentuali di cristallinità (si veda in proposito la Tabella 4.4);

Campione di riferimento per il controllo dell'intensità di emissione di raggi X

Tale campione permette di controllare periodicamente la diminuzione dell'intensità emessa dal tubo a raggi X del diffrattometro (deriva strumentale) e monitorare, correggendolo se necessario, l'allineamento del goniometro. A tal fine possono essere utilizzate diverse fasi mineralogiche (*silicio in polvere o in disco policristallino, alluminio in disco policristallino, quarzo in polvere ecc.*).

Filtro d'argento di riferimento per la misura degli effetti di assorbimento dei raggi X

In occasione di campionamenti condotti in ambienti molto polverosi, il particolato può depositarsi sulla membrana in strati "non sottili"; questa condizione determina, all'atto della misura, un assorbimento parziale dell'intensità dei raggi X (effetto matrice). In tal caso è necessario correggere il dato sperimentale applicando la cosiddetta *procedura del picco d'argento*, che prevede la quantificazione di uno dei riflessi tipici dell'argento, materiale di cui può essere costituito il supporto filtrante. Questa tipologia di filtro non produce, infatti, riflessi diffrattometrici in corrispondenza dei picchi di diffrazione caratteristici delle fasi di SLC. Nel caso di prelievi effettuati con membrane filtranti di materiali organici, quali PVC o MCE, trasparenti ai raggi X, si può applicare la stessa procedura interponendo un filtro in argento tra il filtro-campione e la base del porta-campione del diffrattometro.

Condizioni operative del diffrattometro

Nell'analisi quantitativa diffrattometrica di campioni di polvere in strato sottile il parametro più rilevante è il rapporto tra l'area netta del picco e l'oscillazione del background. A tale scopo le condizioni operative della strumentazione diffrattometrica dovrebbero essere scelte e ottimizzate in modo da:

- Aumentare la porzione di campione irraggiata variando l'ampiezza della fenditura divergente;
- Incrementare la potenza del raggio incidente;
- Ridurre il valore del raggio goniometrico (distanza tra il campione e la sorgente di RX);
- Agire sui parametri operativi del rivelatore;
- Allungare il tempo di scansione dell'ampiezza angolare (*step*) predeterminata per l'analisi e, conseguentemente, a parità di *step*, la durata complessiva dell'analisi.

Inoltre, al fine di minimizzare gli errori sistematici che possono derivare da una distribuzione non casuale delle particelle all'interno del campione, come avviene ad esempio quando i cristalliti sono orientati secondo una direzione preferenziale, è opportuno attivare la funzione di *spinner* del porta-campione.

Analisi qualitativa e verifica della presenza di fasi interferenti

Oltre ai parametri operativi della strumentazione, sul risultato delle analisi influiscono anche altri fattori, che possono condurre a errate interpretazioni dei dati sperimentali e che vanno quindi valutati con la massima attenzione. Le intensità dei picchi diffrattometrici risentono, talvolta in misura rilevante, della composizione della polvere nella quale è ricercato l'analita, a causa della sovrapposizione dei picchi caratteristici dei polimorfi della SLC con quelli di altri minerali presenti nel campione (interferenze). Non è infrequente, infatti, il caso in cui, nell'aerosol degli ambienti di lavoro, oltre alla SLC respirabile, siano presenti altre fasi mineralogiche potenzialmente interferenti²⁹, poiché i loro picchi di diffrazione si trovano a distanze angolari prossime a quelle caratteristiche della SLC. Le Tabelle 4.1 e 4.2 riportano in elenco le principali fasi mineralogiche potenzialmente interferenti con le fasi α -quarzo e cristobalite mentre la tabella 5.3 illustra, a titolo di esempio, il dettaglio dei riflessi del quarzo con cui le interferenze hanno luogo

Aragonite
Barite
Biotite
Caolinite
Feldspato di Na (Albite)
Feldspato di Ca (Anortite)
Feldspato di K (Microclino)
Feldspato di K (Ortoclasio)
Gesso
Grafite
Maghemite
Mullite
Muscovite
Sillimanite
Tridimite
Vaterite
Wollastonite
Zircone

Tabella 4.1. - Fasi mineralogiche cristalline che possono dar luogo ad interferenze sui principali segnali di diffrazione dell' α -quarzo

Calcite
Caolinite
Cordierite
Feldspato di Na (Albite)
Feldspato di Ca (Anortite)
Feldspato di K (Ortoclasio)
Mullite
Muscovite
Talco
Tridimite

Tabella 4.2. - Fasi mineralogiche cristalline che possono dar luogo ad interferenze sui principali segnali di diffrazione della cristobalite

²⁹ Ciò si riscontra, ad esempio, nel caso sia presente grafite (rilevabile nel ciclo produttivo dell'industria siderurgica) o silicato di zirconio (utilizzato nell'industria ceramica).

Quarzo				
Picco analitico del quarzo	(100)	(101)	(112)	(211)
Intensità relativa	22	100	14	9
d (Å)	4,26	3,34	1,82	-
Angolo di diffrazione (2θ)-Cu Kα	20,85	26,63	50,12	59,96
Minerali interferenti				
Albite	2	m	m	m
Anortite	m	m	2	2
Aragonite	m	q	m	m
Barite	2	q	q	2
Biotite	2	q	2	m
Cristobalite	2	2	2	m
Grafite	2	q	2	m
Caolinite	m	m	m	m
Maghemite	m	m	m	2
Microclino	m	q	2	2
Mullite	2	q	2	m
Muscovite	2	q	2	2
Ortoclasio	q	q	m	2
Sillimanite	2	q	m	m
Tridimite	q	2	m	m
Wollastonite	2	q	m	m
Wustite	2	2	2	m
Zircone	2	q	2	m

Tabella 4.3 - Interferenze sui picchi del quarzo da parte di alcuni minerali.
 (◇ assenza di interferenze; ○ interferenze minori; □ interferenze rilevanti)

L'analisi diffrattometrica qualitativa è finalizzata alla ricerca di tali fasi: in tal caso l'intervallo angolare della scansione diffrattometrica deve essere abbastanza ampio (2θ compreso tra 5° e 70°) ed i tempi di acquisizione possono essere piuttosto rapidi. Se le informazioni raccolte nel luogo di lavoro oggetto dei campionamenti indicano che la composizione mineralogica della polvere presente nell'atmosfera di lavoro è omogenea, è sufficiente eseguire la scansione qualitativa su un unico campione del "batch", generalmente quello con il maggior carico di polvere. La presenza di un'interferenza può essere ipotizzata se l'analisi visiva del diffrattogramma evidenzia una delle seguenti situazioni:

- la posizione angolare del picco presenta uno scarto rispetto al valore corretto;
- il picco è fortemente asimmetrico o presenta sdoppiamenti e spalle;
- il picco presenta un allargamento anomalo.

Altro parametro utile a valutare la presenza di una fase interferente del quarzo è rappresentato dal rapporto tra l'altezza del secondo picco e quella del riflesso principale di tale sostanza (intensità relativa). Per la cristobalite va analizzato il valore dell'intensità relativa del terzo riflesso caratteristico di questo minerale.

Infine, per l'identificazione di fasi interferenti, è importante trasmettere al laboratorio d'analisi tutte le informazioni disponibili relative al sito in cui è stato effettuato il prelievo del campione di aerosol: processo industriale, composizione dei materiali grezzi, processi di estrazione, prodotti di trasformazione e imballaggio del prodotto finale. Tali informazioni aiutano a prevedere la possibile composizione della polvere prelevata.

Anche la granulometria incide sui risultati delle determinazioni in esame. Vi sono evidenze sperimentali del fatto che le risposte di un campione alla DRX dipendono dalla granulometria dello stesso. A parità di contenuto in quarzo è stato dimostrato che all'aumentare delle dimensioni delle particelle l'altezza di un picco DRX aumenta. Pertanto, nel caso si applichino metodi a standard esterno, è necessario che i campioni utilizzati per la costruzione della curva di taratura e quelli da sottoporre ad analisi abbiano le stesse distribuzioni granulometriche.

Analisi quantitativa

L'analisi diffrattometrica quantitativa delle fasi α -quarzo e cristobalite si basa sulla procedura analitica del metodo a standard esterno, ossia sul confronto dei valori di intensità dei filtri-campione incogniti con le rette di taratura realizzate con filtri-campione di riferimento a contenuto noto di α -quarzo e cristobalite. Le misure di interesse sono finalizzate alla determinazione delle intensità diffrattometriche dei riflessi delle fasi quarzo (Qz1: hkl=101 e Qz2: hkl=100) e cristobalite (Cr1: hkl=101 e Cr3: hkl= 102).

La quantità di polvere ha un effetto non trascurabile sul risultato analitico. Un quantitativo eccessivo può dar luogo ad un forte assorbimento dei raggi X da parte del campione: il valore critico della massa di polvere sul filtro che determina tale condizione dipende, in particolare, dal coefficiente di assorbimento di massa delle fasi minerali presenti nel campione e dall'area di deposizione della polvere sul filtro. Studi recenti (Mecchia et al, ASTM, 2013) dimostrano che il valore critico corrisponde a circa 1 mg di polvere su filtro.

Quantità di polvere superiori a questo valore possono facilmente essere prelevate quando il campionamento è effettuato impiegando selettori ad alto flusso d'aspirazione, o anche selettori a basso flusso utilizzati in ambienti di lavoro particolarmente polverosi.

Nel caso in cui la massa di materiale depositato sul filtro superi il valore critico (campione "non sottile"), per tener conto dell'assorbimento della radiazione operato dalla matrice, il metodo UNICHIM 2398 richiede la misura dell'attenuazione dell'intensità del picco dell'argento e il calcolo del fattore di correzione da applicare a tutti i filtri analizzati nella stessa sessione di lavoro. In presenza di un campione "sottile" (massa di polvere inferiore al valore critico) invece, le misure diffrattometriche del picco d'argento possono essere omesse.

La determinazione quantitativa viene effettuata sul picco principale della fase minerale di interesse (α -quarzo o cristobalite). Nel caso in cui questo, per la presenza di interferenze, non possa essere individuato con precisione, si può fare ricorso all'analisi del picco secondario, modalità che comporta una minore sensibilità dell'analisi.

Se, infine, le interferenze sono significative su tutti i picchi di α -quarzo e/o cristobalite, sarà necessario scegliere metodi d'analisi alternativi (ad es. IRTF) al fine di garantire l'affidabilità del risultato finale.

Il metodo del riferimento esterno comporta la costruzione di rette di taratura a partire dalle intensità dei picchi di diffrazione ottenute da campioni di riferimento, costituiti da membrane filtranti contenenti quantità depositate note del materiale di riferimento cristallino (α -quarzo o cristobalite) a cristallinità nota.

La preparazione dei campioni di riferimento, a massa nota M_i della fase i (α -quarzo o cristobalite), si avvale di substrati di raccolta e di selettori granulometrici dello stesso tipo di quelli utilizzati per i campionamenti in campo, messi in opera all'interno di una camera d'impolveramento dove una nube del materiale di riferimento (SLC standard puro) viene

opportunamente generata in condizioni da simulare le concentrazioni presenti nelle atmosfere di lavoro.

Le analisi diffrattometriche vengono eseguite sui filtri-campione di riferimento utilizzando la stessa strumentazione di misura, la stessa modalità operativa e gli stessi parametri di scansione che saranno in seguito impiegati sui filtri-campione incogniti. I valori delle intensità dei due picchi delle fasi α -quarzo o cristobalite della SLC, nonché, ove necessario, quello del picco principale dell'argento (campioni "non sottili") devono essere ottenuti applicando lo stesso programma (software) utilizzato per i campioni di riferimento delle rette di taratura.

La retta di taratura, quindi, è specifica per le condizioni di campionamento adottate per un determinato ciclone selettore e solo casualmente può risultare corretta per una strumentazione di diverse caratteristiche. Per tale motivo è necessario mettere a punto preventivamente diverse curve di taratura ottenute utilizzando selettori differenti.

Le quantità di campione di riferimento devono coprire l'intervallo delle masse che presumibilmente si possono prelevare negli ambienti di lavoro.

Le curve di taratura devono essere costruite in modo tale che si possano determinare concentrazioni variabili tra di 1/10 del valore limite previsto per la SLC (limite inferiore della curva) e i valori di esposizione rappresentativi della realtà lavorativa in esame (limite superiore della curva). In termini di massa di SLC, quindi, entrambi i limiti (inferiore e superiore) dipendono dalla polverosità degli ambienti che si campioneranno, dal selettore usato (e in particolare dal flusso di aspirazione) e dal tempo di campionamento.

Nel caso di selettori a basso flusso (per es. 2,2 L/min), per costruire la retta di taratura specifica, la massa di quarzo minima presente sul filtro d'analisi, utilizzando filtri d'argento e microbilancia con lettura 1 μg , sarà di circa 8 μg ³⁰, mentre per il peso massimo da depositare su filtro, tenuto conto dei tenori di quarzo delle polveri aerodisperse caratteristici degli ambienti di lavoro, si può in generale assumere una massa di quarzo di 400-500 μg .

I risultati dell'analisi diffrattometrica quantitativa vengono espressi in termini di massa M_i (mg), della fase i di α -quarzo (o di cristobalite) nel campione di polvere respirabile.

A partire da M_i è possibile procedere al calcolo della concentrazione C_i (mg/m^3) nell'atmosfera di lavoro e della frazione in peso N_i (%) della stessa fase nel campione di polvere respirabile.

Materiali standard di riferimento

Per la costruzione delle curve di taratura è necessario adottare materiali di riferimento di cui siano note la purezza, la granulometria e la cristallinità.

Non esistono, né in natura né prodotti in laboratorio, materiali di quarzo o cristobalite con cristallinità del 100%.

L'unico materiale di riferimento certificato di quarzo respirabile disponibile in commercio è lo Standard Reference Material (SRM) 1878a³¹, prodotto dal National Institute of Standard and Technology (NIST), il cui valore di purezza della fase cristallina α -quarzo, espresso come frazione della massa, è pari a 93,7% $\pm$ 0,21% (NIST, 2005a). Per quanto riguarda invece la cristobalite, l'unico materiale di riferimento certificato disponibile in commercio per la frazione respirabile è lo SRM NIST 1879a, la cui purezza è pari a 88,2% $\pm$ 0,4%. Poiché i valori limite sono espressi in termini di sostanze perfettamente cristalline, una correzione che tenga conto dell'effettiva cristallinità deve sempre essere applicata, anche

³⁰ Metodo UNICHIM 2010

³¹ Attualmente le scorte dello SRM 1878a nei magazzini del NIST sono terminate e un nuovo materiale dovrà essere preparato e commercializzato.

utilizzando materiali di riferimento certificati, all'atto della costruzione della retta di taratura. Per esempio, nel caso dello standard NIST 1878a, se sul filtro-campione è stata pesata una massa di quarzo di 100 µg, il valore corretto da inserire nell'elaborazione della retta di taratura sarà 93,7 µg. Per altri materiali di riferimento commercializzati in Europa e negli Stati Uniti i valori dimensionali e di cristallinità, ottenuti nel corso di una sperimentazione internazionale utilizzando come riferimento il valore certificato dello SRM 1878a (Stacey et al., 2009), sono riassunti nella Tabella 4.4.

Gli standard di calibrazione commercializzati dal NIST, costituiti da filtri su cui sono depositate a umido quantità variabili di quarzo e cristobalite respirabili (SRM Serie 2950-295), non si sono rivelati particolarmente adatti allo scopo per il quale erano stati ideati, in quanto le condizioni di deposizione utilizzate per la loro preparazione non sono di fatto riproducibili.

Si ribadisce a riguardo che i campioni standard devono essere preparati secondo modalità del tutto analoghe a quelle impiegate per i campioni incogniti da analizzare. Infine, poiché la distribuzione dimensionale dei granelli del materiale contribuisce a determinare differenze nella risposta diffrattometrica, l'adozione di identiche modalità di impolveramento dei filtri per la costruzione della retta di taratura e per il campionamento sul campo garantisce l'assenza di significative differenze granulometriche fra i campioni standard e i campioni incogniti in modo tale da non inficiare i risultati delle analisi.

Materiale	Cristallinità percentuale	Incertezza (%) (1σ)	volume API ^b (diametro medio aerodinamico) m
NIST SRM 1878a	93.7 ^a	0.21 ^a	3.5
Quin 1 Bulk	95.2	2.51	6.88
Quin 1 Res	94.5	2.36	2.17
A9950	89.3	1.86	5.56
Min-U-Sil5	88.7	1.60	2.9
BCR66	78.6	2.31	-
DQ12	73.3	2.81	1.57

^a derivante da certificazione NIST

^b API (Amherst Process Instruments Inc.): misuratore aerodinamico di particelle dotato di spettrometro con analizzatore a tempo di volo

Tabella 4.4 - Valori di cristallinità, relativa incertezza e caratteristiche dimensionali di materiali di calibrazione impiegati nelle analisi di α-quarzo respirabile (estratto e adattato da Stacey et al, 2009)

Si ribadisce al riguardo che i campioni standard devono essere preparati secondo modalità del tutto analoghe a quelle impiegate per i campioni incogniti da analizzare. In tal modo si garantisce l'assenza di significative differenze nella risposta diffrattometrica dovute alla possibilità che la granulometria dei campioni standard, realizzati per costruire la retta di taratura, sia diversa da quella dei campioni incogniti raccolti sul campo.

Valore minimo rivelabile e incertezza di misura

L'estrapolazione della retta di taratura a valori di massa di quarzo inferiori a quelli utilizzati per la costruzione della retta stessa è in generale sconsigliata. Infatti, a quantità di α-quarzo (o cristobalite) molto basse, come quelle che in genere oggi è possibile riscontrare con maggiore frequenza negli ambienti di lavoro, si associa un'elevata incertezza della determinazione analitica. In tal senso, tra le grandezze che caratterizzano le prestazioni di

un metodo, particolare rilevanza assume la determinazione del limite di rivelabilità (LOD) e del limite di quantificazione (LOQ).

Un approccio metodologico tradizionale prevede che tali parametri siano espressi dalla concentrazione equivalente di $k \times \sigma$ rispetto al segnale del fondo strumentale (*background*), con $k=3$ nel caso del LOD e $k=10$ nel caso del LOQ.

Tenendo conto delle possibilità strumentali della determinazione diffrattometrica (LOQ, limite di quantificazione del quarzo o della cristobalite), la quantità minima di polvere depositata su filtro necessaria per poter effettuare un'analisi è data dalla relazione:

$$\text{Massa}_{\text{qz/cr}} = \frac{\text{LOQ(mg)}}{\%_{\text{qz/cr}}}$$

In molte situazioni di prelievo ci si potrebbe trovare nella difficoltà di raccogliere la quantità di analita necessario. Questo problema e quello della relativa rivelabilità strumentale si possono fronteggiare:

- adottando selettori che operano a flussi elevati, in modo da raccogliere una maggiore quantità di polvere, a parità di durata del campionamento;
- modificando le condizioni strumentali di acquisizione del diffrattogramma in modo da aumentare al massimo la capacità di individuare l'analita.

Oltre all'approccio classico del calcolo del LOQ, esiste la possibilità di determinare il *minimo valore rilevabile* seguendo l'approccio metodologico riportato nella norma UNI ISO 11843-2, assumendo che:

- a) la funzione di taratura è lineare,
- b) le misure del segnale analitico sono indipendenti e seguono una distribuzione normale descritta dall'incertezza (scarto) tipo dei residui.

Sulla base di tali assunzioni, impiegando una retta di taratura ottenuta per regressione lineare ai minimi quadrati delle intensità dei picchi primari di α -quarzo, espressi come media di tre misure di ciascun campione standard, la quantità netta minima rivelabile su una membrana filtrante con l'analisi DRX è pari a 0,013 mg³². In termini di concentrazione questo valore corrisponde a 0,012 mg/m³, per un campionamento di 8 ore alla portata d'aspirazione della pompa pari a 2,2 L/min (volume d'aria = 1056 L)

Il valore dell'incertezza di misura può essere stimato applicando la norma UNI ISO ENV 13005: 2000. I diversi contributi all'incertezza della procedura analitica vengono individuati e calcolati e, quindi, usati per risalire al valore di incertezza del metodo. Applicando, infine, un opportuno fattore di copertura, si perviene al valore dell'incertezza estesa finale del risultato analitico. A titolo di esempio, per un quantitativo di SLC respirabile (α -quarzo) di 0,05 mg/m³ rilevato in un ambiente di lavoro, l'incertezza estesa relativa stimata associata all'analisi in DRX è uguale a circa 28%³³.

³² Il valore ottenuto è strettamente legato alle condizioni sperimentali adottate nell'esempio, seguendo il processo di misurazione descritto nel metodo UNICHIM 2398, appendice H.

³³ Il valore ottenuto è strettamente legato al procedimento di calcolo descritto nel metodo UNICHIM 2398, appendice L. In ogni caso, le incertezze di misura, nella pratica di laboratorio, vanno sempre determinate caso per caso in funzione del risultato ottenuto.

4.3.3 Determinazione della silice cristallina in polveri respirabili mediante diffrazione di raggi X: analisi indiretta su filtro

Principio del metodo

Nel caso in cui la polvere contenente SLC respirabile venga raccolta su un filtro (solitamente del diametro di 37 mm) o su di una schiuma (come avviene nel caso del selettore CIP 10), si rende necessaria l'adozione di una procedura di analisi indiretta per la determinazione quantitativa della silice respirabile. Tale procedura comporta la rideposizione della polvere raccolta su di un secondo substrato da sottoporre ad analisi DRX.

La massa di SLC respirabile viene determinata a partire dalla risposta diffrattometrica previa calibrazione con filtri su cui sono state depositate, per via umida, quantità note di materiale standard di riferimento di quarzo o cristobalite (si veda in proposito la Tabella 4.4).

Per ciò che riguarda la procedura operativa dell'analisi qualitativa e quantitativa si rimanda alla sezione 4.3.2 "Analisi diretta su filtro".

Trattamento del campione

Rispetto al metodo di analisi diretta quello indiretto comporta la distruzione del substrato di campionamento e la rideposizione, tramite filtrazione, della polvere su di un secondo filtro. Tali operazioni potrebbero avere un effetto rilevante sull'accuratezza del risultato analitico portando ad una sottostima del contenuto di SLC respirabile, se si verificano perdite di parte della polvere campionata. Nel caso per il campionamento siano stati impiegati filtri in PVC o in MCE, il substrato può essere distrutto tramite trattamento termico (in muffola o in forno a plasma) o per via chimica, utilizzando tetraidrofurano (THF) per disciogliere le membrane filtranti. Per i filtri in nitrato di cellulosa e per le schiume poliuretaniche la procedura di incenerimento va preceduta da un attacco chimico utilizzando un solvente specifico (rispettivamente 1,3-butandiolo ed etanolo). L'utilizzo dei filtri d'Ag per il campionamento preclude la possibilità di utilizzare il metodo dell'analisi indiretta non essendo possibile il recupero del campione dal substrato di raccolta.

La filtrazione del campione così trattato su di un filtro con diametro di 25 mm utilizza un apposito apparato in vetro ed impiega generalmente isopropanolo come mezzo di sospensione della polvere.

4.3.4 Determinazione della silice cristallina in polveri respirabili mediante spettrometria infrarossa

Per le analisi tramite spettrometria a infrarosso (IR), la modalità di campionamento della frazione respirabile delle particelle aerodisperse sono analoghe a quelle descritte nel capitolo 4. Terminato il prelievo, il campione depositato su filtro va pretrattato per la successiva fase di misura dei picchi IR caratteristici della silice cristallina.

Come nel caso della diffrattometria a RX anche per la spettrometria IR occorre considerare una serie di fattori il cui effetto, se non opportunamente valutato, può condurre ad errate interpretazioni dei dati sperimentali.

Le intensità dei picchi di assorbanza³⁴ risentono della composizione della polvere nella quale è ricercato l'analita, a causa della sovrapposizione dei picchi caratteristici dei polimorfi della SLC con quelli di altri minerali interferenti. L'effetto è particolarmente

³⁴ L'assorbanza è una grandezza adimensionale con la quale si quantifica l'entità dell'assorbimento della luce da parte di un campione; essa è in relazione lineare con la concentrazione dell'analita di interesse.

marcato per tutti i minerali che mostrano un'elevata assorbanza per $\lambda = 780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Nel caso della caolinite, per la quale il picco di assorbanza è $\lambda = 800\text{ cm}^{-1}$, i metodi di riferimento NIOSH suggeriscono l'introduzione di appositi fattori di correzione.

Ulteriori interferenze possono essere date dal tipo di membrana sulla quale è deposto l'analita oggetto dell'indagine. Poiché tale effetto può risultare particolarmente marcato, è opportuno impiegare filtri, come quelli in PVC, che presentano bande di assorbimento situate in regioni spettrali sufficientemente distinte da quelle tipiche del quarzo.

Vi sono inoltre evidenze sperimentali che la risposta alla spettrometria IRTF di un campione dipende dalla sua granulometria. A parità di contenuto in quarzo, l'altezza del picco IRTF diminuisce se aumentano le dimensioni delle particelle del campione esaminato. Pertanto, nel caso si applichino metodi a standard esterno, è necessario che le distribuzioni granulometriche dei campioni utilizzati per la taratura e di quelli da sottoporre ad analisi siano le stesse.

Procedure d'analisi

Nel seguito vengono descritte brevemente tre diverse procedure di preparazione del campione e di analisi, in applicazione della tecnica della spettrometria IR. In ogni caso, dal punto di vista della dotazione strumentale, è essenziale disporre di uno spettrometro infrarosso, dispersivo a doppio raggio o a trasformata di Fourier (risoluzione minima: 4 cm^{-1}) e di un bilancia analitica con sensibilità prossima a $0,001\text{ mg}$.

a) Metodo del disco di KBr: La misura della silice cristallina nei campioni di polvere aerodispersa si effettua dopo aver rimosso dal filtro il materiale particolato campionato ed averlo incenerito in forno a plasma o a muffola per rimuovere le interferenze. Il campione incenerito viene quindi miscelato a bromuro di potassio (KBr) e compattato fino a formare un disco di KBr sotto alta pressione. Il disco di KBr viene irradiato dal raggio incidente di uno spettrometro infrarosso e l'assorbanza IR misurata alle frequenze caratteristiche della silice cristallina. L'entità dei valori di assorbanza misurati viene confrontata con quella misurata, alle stesse lunghezze d'onda, su campioni di materiali standard certificati (CRM) di silice cristallina avente granulometria comparabile.

La procedura può essere applicata anche nel caso in cui, in fase di campionamento, siano state impiegate schiume anziché membrane filtranti.

L'effetto di eventuali interferenze legate alla presenza di silice amorfa, caolinite e altri silicati viene dunque minimizzato nella fase di preparazione del campione o nell'applicazione della procedura d'analisi. Il metodo è adatto alla misura di silice cristallina per intervalli di massa compresi tra 5 e $700\text{ }\mu\text{g}$ (corrispondenti ad una concentrazione tra $0,025\text{ mg/m}^3$ e $0,4\text{ mg/m}^3$) per il campionamento di un volume d'aria pari a 400 litri.

b) Metodo indiretto di rideposizione: Il materiale particolato campionato viene rimosso dal substrato di campionamento per incenerimento e successivamente ridepositato su una membrana acrilica copolimerica. I filtri a membrana sono posizionati all'interno di un portacampione e l'assorbanza IR viene misurata alle frequenze caratteristiche della silice cristallina. L'entità dei valori di assorbanza misurati viene confrontata con quella rilevata alle stesse lunghezze d'onda, su campioni di CRM di silice cristallina avente granulometria comparabile.

La procedura può essere applicata anche nel caso in cui, in fase di campionamento, siano state impiegate schiume anziché membrane filtranti.

Eventuali interferenze connesse alla presenza di caolinite e di calcite vengono minimizzate applicando le procedure di preparazione del campione descritte in precedenza.

L'intervallo di linearità del metodo si estende da 0,03 a 0,25 mg/m³ per il campionamento di un volume d'aria pari a 1000 litri.

- c) Metodo diretto su filtro: La membrana sulla quale è deposto il campione di polvere respirabile raccolto a seguito del campionamento viene sottoposta ad analisi spettrometrica IR diretta nella gamma di frequenze caratteristiche della silice cristallina. L'entità dei valori di assorbanza misurati viene confrontata con le misure effettuate, alle stesse lunghezze d'onda, su campioni di materiali standard certificati di silice cristallina aventi granulometria comparabile. Il limite di rivelabilità e l'accuratezza del metodo dipendono da un certo numero di parametri quali, ad esempio, le dimensioni granulometriche, la presenza di minerali interferenti ed il tipo di spettrometro IR impiegato. L'intervallo di linearità del metodo si estende da 0,03 a 0,25 mg/m³ per il campionamento di un volume d'aria pari a 1000 litri.

4.4 Controlli di qualità esterna: *Proficiency testing*

I programmi di confronto interlaboratorio (*Proficiency Testing*) consistono nel confronto delle prestazioni d'analisi che più laboratori di prova eseguono su uno stesso lotto di campioni preparati da un laboratorio di riferimento (*PT provider*), che coordina il circuito e ne elabora i risultati.

Per ciò che riguarda la silice uno dei circuiti maggiormente accreditati è il WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency), gestito da anni nel Regno Unito dall'Health & Safety Executive [Stacey et al., 2003]. Lo schema consente ai laboratori di adottare la tecnica utilizzata normalmente per l'analisi dei campioni incogniti inviati dal laboratorio pilota (spettrometria di diffrazione dei raggi X, spettrometria di assorbimento infrarosso o spettrofotometria colorimetrica).

In ambito europeo particolarmente accreditato è lo schema *Aptitude des Laboratoires pour l'Analyse de Substances Chimiques dans l'Air* (ALASCA) gestito dall'INRS [Frèville et al., 2006].

La partecipazione a tali programmi, finalizzati al confronto delle proprie prestazioni analitiche con quelle di altri laboratori, ha indubbi riflessi sul controllo della qualità dei dati che ogni laboratorio aderente produce e certifica. D'altra parte, la riferibilità delle misure fondata sulla partecipazione dei laboratori a idonei confronti interlaboratorio compare tra i requisiti tecnici citati dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 sui requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura. Infine, si segnala che la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043 detta i requisiti generali per le prove valutative interlaboratorio.

5. Valutazione dei risultati

Una volta quantificata l'esposizione professionale, determinare se questa si collochi al di sopra o al di sotto del Valore Limite di Esposizione (VLE) è una operazione tutt'altro che banale, sulla quale esiste una certa controversia tra gli igienisti industriali, senza che una posizione abbia nettamente prevalso sulle altre. In tale ambito, la Norma UNI EN 689, esplicitamente richiamata nel D.lgs. 81/2008 e s.m.i., fornisce indicazioni di carattere pratico. Nei paragrafi che seguono verranno illustrate le modalità più idonee a eseguire una valutazione dei risultati in accordo con tale norma.

Calcolo della concentrazione mediata nel tempo (Time Weighted Average - TWA)

I VLE sono, in genere, espressi come concentrazioni in aria mediate nel tempo; ne consegue che, per eseguire un confronto, anche i valori di esposizione misurati debbono essere riportati nella medesima forma. Il calcolo del TWA a partire dai dati sperimentali si esegue utilizzando la formula:

$$\frac{\sum C_i T_i}{T} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2 + \dots + C_n T_n}{T}$$

con

$C_1, C_2, \dots, C_n$: concentrazioni in aria dell'agente inquinante relative ai periodi $T_1, T_2, \dots, T_n$.

T : tempo rispetto a cui è riferito il VLE con cui si vuole confrontare il valore trovato (normalmente 8 ore).

Nel caso non sia possibile monitorare per intero tutti i periodi in cui si è avuta esposizione, si devono adeguare i valori dei tempi in maniera tale che la relativa sommatoria al numeratore sia uguale all'effettivo periodo di esposizione. Gli esempi che seguono mettono in evidenza come l'effettivo tempo di campionamento debba essere utilizzato solo per il calcolo della concentrazione in aria (cioè le $C_1, C_2, \dots, C_n$ della precedente formula). Per il calcolo del TWA debbono essere utilizzati i tempi di esposizione.

Esempio 1 - Calcolo del VLE mediato nel tempo rispetto ad una giornata lavorativa di 8 ore (480 minuti). Durata totale dell'esposizione nella giornata lavorativa: 6 ore (360 minuti) ad esposizione costante.

La valutazione sperimentale della concentrazione viene effettuata campionando un periodo di 4 ore nell'arco delle 6 ore in cui si ha esposizione. Per calcolare il TWA da confrontare con il VLE riferito a 8 ore, nella relativa formula, occorrerà porre a numeratore il valore della concentrazione rilevato moltiplicato per 360 e, a denominatore, il valore 480.

Esempio 2 - Calcolo del VLE mediato nel tempo rispetto una giornata lavorativa di 8 ore (480 minuti). Durata totale dell'esposizione nella giornata lavorativa: 7 ore (420 minuti) corrispondenti a due periodi contraddistinti da una differente esposizione, rispettivamente di 4 ore (240 minuti) e di 3 ore (180 minuti).

La valutazione sperimentale della concentrazione nei due periodi viene effettuata attraverso due campionamenti della durata di 2 ore ciascuno. Per calcolare il TWA da confrontare con il VLE riferito a 8 ore, nella relativa formula, occorrerà porre a numeratore i valori di concentrazione rilevati moltiplicati, rispettivamente, per 240 e per 180, e quindi si dividerà per 480.

La norma UNI EN 689 (Appendice B) prevede l'impiego di tale procedura di calcolo anche se il tempo di esposizione totale supera il tempo a cui è riferito il VLE (ad esempio, turni lavorativi della durata di 9 ore o più)³⁵. Ovviamente i valori di esposizione professionale misurati, per poter essere utilizzati nel calcolo del TWA, devono necessariamente soddisfare i requisiti di accuratezza e precisione riportati nella norma UNI EN 482.

Calcolo dell'indice di rischio (I_R)

L'indice di rischio I_R è dato dal rapporto tra il TWA calcolato come sopra descritto ed il valore limite preso a riferimento.

La condizione per la quale $I_R > 1$, indica che il $TWA > VLE$; al contrario, se $I_R < 1$ il valore $TWA < VLE$. Bisogna chiarire che, di per sé, un indice I_R inferiore al valore di 1 non implica automaticamente che l'esposizione sia al di sotto del valore di riferimento poiché I_R è solo una delle grandezze utilizzate, insieme ad altre di natura statistica, per confrontare il valore di esposizione misurato con i VLE.

Calcolo di I_R per esposizione multifattoriale

Nel caso di esposizione simultanea a più agenti chimici pericolosi i rischi vanno valutati in base al rischio globale che comporta la loro combinazione. Per quanto riguarda il calcolo di I_R si possono individuare, almeno in linea teorica, le possibilità riportate in Tabella 12.

Nei casi reali di esposizione multifattoriale, ammesso che si disponga dei VLE per tutti gli agenti chimici coinvolti, la scelta di uno dei modelli epidemiologici riportati in Tabella 12 richiede conoscenze complementari a quelle proprie dell'igiene industriale come, ad esempio, quelle che riguardano le modalità di metabolizzazione degli inquinanti o i meccanismi di interazione.

Relativamente al caso specifico della SLC, alla luce delle attuali conoscenze, sembra appropriato considerare l'effetto additivo determinato dall'esposizione contemporanea a più forme cristalline.

³⁵ Esistono anche dei modelli più sofisticati che tengono conto di fattori quali la riduzione per il lavoratore del tempo di disintossicazione tra un'esposizione e la successiva o il tempo di dimezzamento biologico dell'inquinante come, ad esempio, nei modelli "Brief-Scala" o "Hickey-Reist".

<i>Tipo di effetto</i>	<i>Definizione</i>	<i>Modello</i>
Effetti indipendenti	La tossicità di ogni composto è dovuta a meccanismi indipendenti e/o i composti agiscono su differenti organi bersaglio. Gli inquinanti esercitano la loro tossicità indipendentemente l'uno dall'altro.	2+3=2+3
Effetti additivi	Composti con tossicità di tipo analogo determinano una risposta che è uguale alla somma dell'effetto che produrrebbe singolarmente ogni composto.	2+3=5
Effetti antagonistici	La tossicità di un composto è ridotta dalla presenza di un altro composto.	2+3<5
Effetti di potenziamento	La tossicità di una sostanza è esaltata dalla contemporanea presenza di un'altra sostanza che, di per sé, non ha effetto tossico.	0+3>3
Effetti sinergici	Due sostanze tossiche agiscono sinergicamente determinando una tossicità maggiore di quella che deriverebbe dalle due sostanze prese separatamente.	2+3>5

Tabella 12 - Esposizione multifattoriale (da Whyllie e Elias, 1992)

Confronto dei valori sperimentali con i VLE

Per il confronto dell'esposizione misurata con i VLE, la norma UNI EN 689 fornisce, nelle appendici C e D, delle indicazioni che, pur non essendo vincolanti, rivestono notevole importanza in relazione alla risoluzione pratica del problema della valutazione di conformità. Tali appendici sono brevemente descritte e commentate di seguito.

UNI EN 689 - Appendice C

L'Appendice C fornisce un criterio di tipo pragmatico per la valutazione dei risultati, per l'applicazione del quale devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

- la concentrazione media del turno (TWA³⁶) deve essere rappresentativa della situazione di esposizione professionale;
- le condizioni operative nel posto di lavoro devono rimanere pressoché inalterate e tali da non modificare le condizioni di esposizione nel lungo periodo.

Nel caso in cui le condizioni operative risultino chiaramente differenti, queste debbono essere valutate separatamente. Se sono rispettate le precedenti condizioni, il criterio prevede che, nelle situazioni reali osservate:

- se I_R del primo turno misurato è minore o uguale a 0,1, si può concludere che l'esposizione misurata nel turno sia inferiore al VLE;
- se uno solo dei valori di I_R calcolati risulta superiore ad 1, l'esposizione dell'intero turno di lavoro è maggiore del VLE;
- se I_R di almeno tre turni diversi risulta minore di 0,25, l'esposizione è minore del VLE³⁷;
- se la media geometrica degli I_R , in almeno tre turni diversi, risulta minore o uguale a 0,5³⁸ e ciascun I_R è minore di 1, l'esposizione è minore del VLE, ma bisogna eseguire delle misurazioni periodiche (vedi Appendici E ed F della norma).

³⁶ Nella norma tale acronimo è indicato con il termine OEC.

³⁷ Benché la norma non lo chiarisca esplicitamente, è ovvio che si tratta dei tre turni (o più) sulla medesima situazione espositiva monitorati dalle prime tre indagini (o più) eseguite.

³⁸ Anche in questo caso si tratta ovviamente di turni riferiti alla medesima situazione espositiva: se si eseguono indagini per più di tre turni, è necessario calcolare la media geometrica su tutti gli indici di rischio rilevati.

Nel caso in cui tutti gli I_R risultino minori di 1 ma la loro media geometrica sia maggiore di 0,5, benché non possa essere presa alcuna decisione riguardo al possibile rispetto del VLE, è necessario che il datore di lavoro adotti misure di contenimento del rischio tali da riportare la media geometrica dell' I_r al di sotto il valore di 0,5.

Nel caso il risultato analitico sia inferiore al limite di rivelabilità (LOD), la norma suggerisce di calcolare I_R utilizzando la metà del valore del LOD. Si ritiene tale approssimazione applicabile solo per LOD che determinano valori di I_R dell'ordine di 0,1 (ISTISAN 04/15, 2004): nel caso che questa condizione non sia verificata, come accade di frequente per la SLC, dovrà essere utilizzato il valore del LOD tal quale per il calcolo di I_r .

UNI EN 689-Appendice D

Lo schema di confronto si basa sull'applicazione di test statistici utilizzati per calcolare la probabilità che le misure di esposizione, se appartenenti a una distribuzione di tipo log-normale, possano superare o meno il VLE. Il criterio è adatto soprattutto a valutare situazioni di esposizione ripetitive o costanti, in special modo negli impianti nei quali i compiti di lavoro sono ben definiti e programmati. Sul piano pratico in relazione all'intera popolazione lavorativa:

1. si definiscono i gruppi di lavoratori omogenei rispetto all'esposizione³⁹, composti da individui che adottano modalità lavorative analoghe (ai quali dovrebbero corrispondere situazioni espositive similari);
2. si eseguono, nell'ambito di ciascun gruppo, almeno 6 misurazioni⁴⁰;
3. si verifica che i dati raccolti rispettino la distribuzione log-normale⁴¹;
4. si calcola la probabilità di superamento del VLE sulla base dell'intervallo di confidenza predefinito⁴².

In base al valore di probabilità ottenuto, avremo:

Probabilità (%)	Indicazione semantica del rischio	Situazione
$P \leq 0,1$	ZONA VERDE	Esposizione è ben al di sotto del VLE; non sono necessarie altre misurazioni a meno che non si verifichino modifiche significative delle condizioni di esercizio
$0,1 \leq P \leq 5$	ZONA ARANCIO	Esposizione sembra al di sotto del VLE, ma va verificata con misurazioni periodiche
$P > 5$	ZONA ROSSA	Probabilità di superamento del VLE è elevata e si devono attuare provvedimenti adeguati per ridurre l'esposizione

Tabella 13 - Valori critici della probabilità di superamento del VLE (UNI EN 689 - allegato D)

³⁹ Nella Norma 689 tale definizione risponde all'acronimo HEG (Homogeneous Exposure Group)

⁴⁰ Per quanto possibile, non è consigliabile eseguire le misurazioni tutte nello stesso giorno o, all'estremo opposto, misurare per più giorni sempre la stessa persona.

⁴¹ Può essere utilizzato, ad esempio, il test di Kolmogorov-Smirnov verificando che il valore p sia almeno maggiore di 0,1.

⁴² Si possono utilizzare i grafici proposti da Hewett e Ganser.

La norma mette in guardia dall'utilizzazione acritica di questa Tabella, soprattutto quando gli intervalli di confidenza sono ampi. Bisogna inoltre porre particolare attenzione nell'applicazione dell'intera procedura in presenza di misurazioni al di sotto del LOD. Senza alcuna pretesa di voler integrare la norma, si propongono di seguito due requisiti aggiuntivi che appaiono ragionevoli da un punto di vista operativo:

1. l'intervallo di confidenza della probabilità di superamento dovrebbe essere compreso tra il 5° e il 95° percentile;
2. per classificare la situazione monitorata nella zona verde, in via cautelativa, è opportuno che la probabilità di superamento del VLE, oltre ad essere nel suo complesso inferiore a 0,1%, sia minore del 5% in corrispondenza del 95° percentile.

Per quanto riguarda i risultati analitici inferiori al LOD, è opportuno esaminare con attenzione il procedimento di campionamento e analisi per verificare se, cambiando le condizioni strumentali (aumentando, ad esempio, il tempo di campionamento o utilizzando selettori a flusso maggiore) si possa ottenere su filtro una quantità misurabile di analita. Qualora si ottenessero comunque risultati analitici inferiori al LOD e risultasse soddisfatta la condizione:

dove

$$V \geq 10 \frac{\text{LOD}}{\text{VLE}}$$

$V \text{ (m}^3\text{)} =$ volume campionato

$\text{LOD (mg)} =$ la minor quantità possibile di quarzo identificabile diffrattometricamente sul campione

$\text{VLE (mg/m}^3\text{)} =$ Valore Limite di Esposizione assunto a riferimento

La concentrazione di SLC in aria andrebbe stimata utilizzando metà del LOD come indicato dal Rapporto ISTISAN 04/15. Considerando il valore attuale TLV-TWA® proposto dall'ACGIH (0,025 mg/m³) e presupponendo un LOD di 0,01 mg, con le attuali portate di campionamento (di norma inferiori a 3 L/min) è quindi probabile che il vincolo sopra indicato non si possa ritenere rispettato. In questi casi la concentrazione in aria dovrebbe essere calcolata assumendo per intero il valore del LOD, come del resto indicato nel rapporto ISTISAN prima citato.

Considerazioni finali

I criteri sopra descritti, seppure di estrema utilità, possono non essere adeguati alla valutazione del rischio in particolari circostanze. Potrebbero infatti non essere verificate le condizioni necessarie per le quali tali criteri sono proposti o si potrebbe ricadere nei casi in cui le procedure non portano a nessuna decisione.

Allegato A

Metodi per la determinazione del contenuto di SLC in campioni massivi

La determinazione della silice cristallina nei campioni massivi è necessaria per valutare la conformità alle norme riguardanti:

- a) la classificazione e l'etichettatura dei materiali che la contengono;
- b) la classificazione dei rifiuti;
- c) la veridicità delle informazioni contenute nelle schede di sicurezza (MSDS), ove previste in accompagnamento a prodotti di nuova immissione sul mercato.

Anche nella fase iniziale della valutazione del rischio negli ambienti di lavoro e, più in generale, ai fini della valutazione del rischio professionale, la conoscenza del contenuto di SLC nei materiali e nei prodotti consente di anticipare stime sulla potenziale generazione di polveri respirabili contenenti SLC durante una varietà di lavorazioni eseguite su di essi.

Mentre sono disponibili diversi metodi di riferimento per eseguire la determinazione della SLC in campioni di polveri aerodisperse depositate su filtro, non esistono protocolli dettagliati e standardizzati per la misura della SLC nei materiali in massa.

Nel presente allegato viene proposto un approccio metodologico per la determinazione del contenuto di SLC nei materiali in massa tramite in DRX. Per "materiali in massa" si intendono campioni che si presentano sia in forma di polveri di granulometria più o meno fine, che sotto forma di frammenti di roccia o di prodotti o materiali artificiali.

A.1 Campionamento

I materiali contenenti SLC utilizzati nei diversi cicli produttivi si possono presentare in forme cristalline e stati di aggregazione diversa. In sintesi essi possono essere raggruppati in tre categorie:

- a) materiali in forma granulare o pulverulenta;
- b) materiali in forma di manufatti solidi e compatti;
- c) polveri sedimentate.

In funzione del quantitativo di materiale in massa disponibile per l'analisi, che influenza la scelta del metodo analitico, si possono seguire tre strade alternative:

1. campioni di polvere grossolana, frammenti di roccia o di prodotti del peso di almeno 50-100 g. Devono essere sottoposti a macinazione e analizzati preferibilmente sotto forma di pasticca utilizzando il metodo delle aggiunte o il metodo RIR⁴³;
2. campioni di polvere caratterizzata da una granulometria già idonea all'analisi (<10 µm), come nel caso delle polveri sedimentate sulle pareti del luogo di lavoro o della frazione respirabile della polvere ottenuta con il metodo SWERF⁴⁴ messo a punto dall'International Mineralogic Association (IMA). In quest'ultimo caso la polvere,

⁴³ Vedi paragrafi A.6.3 e A.6.4

⁴⁴ SWERF (*Size-Weighted Respirable Fraction*) è un metodo finalizzato alla quantificazione della frazione respirabile in una polvere. Tramite la determinazione analitica di quarzo e cristobalite nella frazione respirabile raccolta attraverso il test *SWERF*, si giunge all'obiettivo di determinare la SLC respirabile presente in una certa miscela. Il metodo è stato presentato al CEN-CENELEC Management Centre, per l'approvazione come norma europea: il procedimento è ancora in corso.

raccolta per sedimentazione in un liquido e successivamente essiccata in stufa, può essere analizzata con il metodo delle aggiunte o con il metodo RIR solo se il quantitativo raccolto è sufficiente alla preparazione di una pasticca standard (massa > 2 g). In caso contrario, la polvere può essere depositata su membrana filtrante e analizzata seguendo il metodo NIOSH 7500;

3. campioni di polvere grossolana e frammenti di roccia, che necessitano la riduzione della dimensione dei granuli, raccolti in quantità insufficiente. Per la fase di macinazione vengono utilizzati mulini planetari a sfere, impiegabili se si dispone di quantitativi di polvere sufficienti⁴⁵. Se il campione è in quantità più ridotta, è consigliabile rinviare l'analisi e acquisire un quantitativo maggiore di materiale.

Le procedure di campionamento devono essere tali da assicurare:

- la rappresentatività del materiale originale da cui si preleva il campione;
- la disponibilità di una quantità di campione appropriata alle necessità operative previste nelle successive fasi preparative;
- l'esclusione o la minimizzazione dei rischi di esposizione respiratoria da parte dell'operatore.

Per assicurare una maggiore rappresentatività è consigliato eseguire più di un prelievo del campione da porzioni diverse del corpo del materiale da esaminare. Nel caso delle polveri sedimentate, andranno invece individuate le superfici più idonee (in genere le pareti) dalle quali asportare il sedimento, utilizzando un pennellino e una busta. Ciascun campione prelevato dovrà essere miscelato adottando tecniche appropriate per la loro omogeneizzazione, come ad esempio la quartatura (Buhrke et al, 1998), per costituire un unico campione di riferimento.

A.2 Caratteristiche generali dell'analisi DRX sui campioni massivi

I metodi d'analisi qui descritti vengono utilizzati per la determinazione quantitativa tramite DRX delle fasi quarzo o cristobalite della SLC in campioni di materiali massivi di varia composizione mineralogica.

Sono proposti tre metodi che riguardano due tipi di preparazione di:

- campioni montati su portacampioni standard (metodo delle aggiunte e metodo RIR);
- campioni depositati su membrana filtrante (metodo NIOSH 7500).

Il metodo delle aggiunte (*spiking* o *doping method*) consiste nell'aggiunta di quantità note di fase cristallina pura ad un campione che contiene una frazione incognita della stessa fase.

Il metodo *Reference Intensity Ratio* (RIR) prevede l'uso di uno standard interno da miscelare con il campione, generalmente rappresentato da corindone ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Entrambi i metodi sono basati su procedimenti classici dell'analisi quantitativa diffrattometrica e sono fondati sullo studio delle intensità di picco.

Il metodo delle aggiunte, illustrato nel dettaglio nel paragrafo A.6.3, è applicabile nel caso in cui il coefficiente di assorbimento di massa della fase aggiunta è prossimo a quello della matrice o quando la concentrazione della fase aggiunta è molto bassa [Zevin, Kimmel, 1995]. Pertanto il metodo può rivelarsi adatto alla verifica dei livelli di concentrazione di

⁴⁵ È necessario che nella giara sia inserito un quantitativo di materiale sufficiente a non danneggiare giara e sfere, tipicamente superiore ai 40 g.

quarzo in miscele classificabili secondo i criteri del Regolamento CE N.1272/2008 (Regolamento CLP), corrispondenti a 0,1% o 1%, oppure per determinare il contenuto di silice in materiali che contengono tale fase in concentrazioni particolarmente basse. Il metodo RIR, di contro, è di applicabilità più generale ma potrebbe rivelarsi meno sensibile nel caso di quantificazione dei tenori di silice molto bassi.

Ai fini operativi, la decisione di applicare l'uno o l'altro metodo può essere assunta, oltre che sulla base degli obiettivi che si prefigge l'analisi, anche sulla scorta degli esiti di una preliminare determinazione DRX semiquantitativa sullo stesso campione.

Il metodo NIOSH 7500 [NIOSH, 2003] prevede la preparazione di una sospensione della polvere in isopropanolo e la deposizione su membrana filtrante attraverso un apparato di filtrazione; il campione su filtro viene analizzato e comparato con una retta di taratura costruita a partire dall'analita puro.

A.3 Materiali e strumentazione per le determinazioni analitiche

Materiali di riferimento delle fasi quarzo, cristobalite e corindone

Per il quarzo e la cristobalite sono disponibili diversi materiali di riferimento con caratteristiche di purezza, cristallinità e granulometria idonee all'analisi diffrattometrica. Per l'elenco e la descrizione delle caratteristiche di tali materiali si faccia riferimento alla sezione 4.4.5.1 del capitolo 4.

Per il corindone è disponibile in commercio il materiale di riferimento certificato NIST SRM 676a.

L'utilizzo di quarzo/cristobalite dei tipi descritti è indispensabile per la preparazione dei campioni standard usati per la costruzione della retta di taratura prevista dal metodo NIOSH 7500.

I metodi che prevedono invece il confezionamento di una pasticca di materiale per la determinazione della SLC, richiedono considerevoli quantità di materiale di riferimento per la preparazione di ogni singolo campione da sottoporre ad analisi. Considerando il costo elevato dei materiali di riferimento certificati, in questo secondo caso, si può fare ricorso a materiali di riferimento ottenuti in laboratorio per macinazione di polveri o di cristalli di purezza elevata, facilmente reperibili in commercio a costo contenuto.

Per il quarzo può essere utilizzata una sabbia costituita dalla sostanza con purezza $\geq 99\%$, mentre per il corindone è disponibile una sabbia di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con purezza $>99\%$. Poiché i prodotti normalmente commercializzati sono caratterizzati da granulometria grossolana, è necessario prevedere una fase di macinazione, preferibilmente ad umido, utilizzando, per esempio, un mulino planetario a sfere, per ottenere una polvere con dimensione media dei granuli inferiore a $10\text{ }\mu\text{m}$, ottimale per l'analisi diffrattometrica. Il controllo della granulometria della polvere prodotta per macinazione può essere effettuato avvalendosi delle tecniche più avanti descritte in riferimento alle polveri grossolane, sabbie e detriti di roccia.

Per quanto riguarda la polvere di corindone ottenuta dalla macinazione, non è necessario definire il grado di cristallinità, trattandosi di minerale raramente presente nei materiali, i cui picchi di diffrazione difficilmente interferiscono con quelli di altre fasi. Per il quarzo, invece, è sempre necessario quantificare la cristallinità e correggere i risultati di conseguenza, per evitare che la determinazione del contenuto in SLC possa essere sovrastimata. Per la determinazione e la correzione della cristallinità del materiale di riferimento può essere seguito il procedimento descritto in Stacey et al. (2009).

Campione di riferimento per il controllo dell'intensità di emissione di raggi X e dell'allineamento del goniometro

Si tratta di una pasticca di polvere di quarzo preparata con materiale di riferimento, utilizzata sia per verificare periodicamente il corretto allineamento del goniometro, sia per l'esecuzione delle analisi semiquantitative. La scansione di riferimento può essere eseguita sul riflesso principale [101] del quarzo a $26,65^\circ 2\theta$.

Bilance analitiche

Per la preparazione delle miscele necessarie all'applicazione dei metodi d'analisi descritti è necessario l'impiego di una bilancia di sensibilità pari ad almeno 10 µg, se si intende applicare il *Metodo RIR* o il *Metodo delle aggiunte*. Nel caso in cui la scelta ricada sul metodo NIOSH 7500, la sensibilità richiesta per preparare i filtri standard per la costruzione della retta di taratura scende a 1 µg.

Il peso dei campioni in massa frantumati manualmente e da avviare alla macinazione nel mulino planetario può essere controllato per mezzo di una bilancia di sensibilità inferiore.

Mulino planetario

Per la macinazione dei campioni (già pulverulenti o prefrantumati manualmente) si può utilizzare un mulino planetario a sfere: la triturazione avviene all'interno di una giara, in genere di carburo di tungsteno, per effetto dell'impatto e dell'attrito del campione tra le sfere di macinazione e la parete interna della giara. La macinazione viene preferibilmente effettuata ad umido per evitare il surriscaldamento del campione.

Setaccio

La verifica dell'idoneità del materiale alla macinazione nel mulino planetario può essere effettuata tramite separazione manuale al setaccio, per esempio da 2,8 mm, dotato di fondo di raccolta del materiale.

Ai fini dell'applicazione del metodo NIOSH 7500 è necessario poter disporre anche di un apparato di filtrazione, vetreria tarata, un bagno a ultrasuoni e un agitatore magnetico per garantire il raggiungimento e il mantenimento di condizioni di omogeneità delle sospensioni da preparare.

A.4 Preparazione del campione

Campioni di roccia, frammenti di prodotto: frantumazione preliminare

Nel caso in cui il materiale da sottoporre ad analisi sia costituito da frammenti grossolani di roccia, è necessario procedere a una prima riduzione dimensionale del campione, utilizzando un martello o una mazzetta, in adatta postazione di lavoro opportunamente confinata in modo da evitare proiezione di eventuali schegge. L'operazione va eseguita fino ad ottenere 60-80 g circa di materiale del campione originario ridotto in frammenti passanti al setaccio a maglie di 2,8 mm. Il peso va standardizzato nel laboratorio e verificato con la bilancia. Nel caso il campione sia già in polvere, ovvero passante al setaccio, questa operazione non è necessaria e si può procedere direttamente alla macinazione in mulino.

- Polveri grossolane, sabbie e detriti di roccia: macinazione

Il campione di 60-80 g di detrito, ottenuto a partire dal blocco di roccia, o di polvere viene macinato in mulino planetario in modo da ridurre la dimensione dei granelli a valori inferiori a 10 µm. A tal fine verranno scelte le opportune condizioni di macinazione (durata e

velocità di rotazione del mulino). Il controllo della granulometria ottenuta può essere effettuato con una delle diverse tipologie/tecnologie messe a punto per tale misura, per esempio la sedimentazione in un liquido con il metodo della pipetta (ISO 13317-2), l'impiego di un sedigrafo per la tecnica dell'attenuazione dei raggi X (ISO 13317-3), l'uso di un Coulter Counter secondo il metodo elettro-resistivo (ISO 13319) oppure la diffrazione laser con granulometro (ISO 13320).

- *Polveri fini, polveri respirabili: preparazione del campione*

Il materiale fino, con dimensione dei granelli inferiori a 10 µm, comunque ottenuto, viene utilizzato per preparare il campione da inserire nel diffrattometro sotto forma di:

- pasticca in un portacampioni standard;
- deposito su una membrana filtrante.

Preparazione di una pasticca in portacampioni

La pasticca standard di polvere può essere preparata con la tecnica standard del caricamento posteriore (*back-loading*) nel portacampioni. La pasticca ha superficie circolare con diametro superiore a quello dell'area irradiata dal tubo a raggi X, e tipicamente di 26÷28 mm. Lo spessore della pasticca, dell'ordine di 2÷3 mm, è superiore alla profondità di penetrazione dei raggi X. Questo tipo di portacampioni necessita tipicamente di un quantitativo di circa 2 g di polvere.

Ai fini del buon esito delle analisi è di fondamentale importanza la scelta del procedimento da seguire per preparare delle pasticche di polvere, siano esse costituite dal campione tal quale oppure da miscele di campione + quarzo/cristobalite standard, nel caso si utilizzi il metodo delle aggiunte, o di campione +corindone standard, nel caso di impiego del metodo RIR. Nel caso delle miscele, una volta stabilite le proporzioni ottimali di campione e materiale standard, ridotti in polveri di granulometria opportuna, vengono confezionate le pasticche da sottoporre a prova diffrattometrica.

Per le pesate va utilizzata una bilancia dotata di sensibilità pari ad almeno 10 µg e per la movimentazione del campione si consiglia l'uso di un pesafiltri in vetro, per eliminare la fluttuazione del peso dovuta all'eventuale presenza di cariche elettrostatiche⁴⁶. Con analoga procedura, impiegando un secondo pesafiltri, si pesa la polvere del campione da analizzare fino ad ottenere il peso voluto.

Per la fase di omogeneizzazione della miscela policristallina si utilizza un mortaio di corindone analogo a quello impiegato per la macinazione manuale delle miscele campione-materiale standard.

La preparazione delle pasticche da avviare all'analisi andrà effettuata tenendo conto della geometria del portacampioni di cui si dispone e avendo cura di pressare e livellare opportunamente la polvere all'interno dell'alloggiamento del portacampione stesso, eliminando eventualmente i granelli in eccesso.

Preparazione di un campione depositato su membrana filtrante

Viene seguito il procedimento descritto nel metodo NIOSH 7500, idoneo per l'analisi di campioni di polvere in quantitativi compresi fra pochi microgrammi fino a circa 5÷10 mg.

⁴⁶ L'esatto quantitativo di quarzo/cristobalite/corindone standard pesato va registrato tenendo conto di eventuali perdite di campione nel pesafiltri.

A.5 Condizioni operative del diffrattometro a raggi X

Le condizioni operative di impiego del diffrattometro vanno individuate sulla base della strumentazione di cui si dispone. L'intensità di diffrazione dei picchi viene misurata in termini di area integrata impiegando i software a corredo dello strumento. Preliminarmente all'avvio di ogni sessione di lavoro, per controllare ed eventualmente correggere l'allineamento del goniometro, viene impiegata la misura DRX del picco principale del quarzo o della cristobalite (a seconda di quale delle due fasi è l'obiettivo dell'analisi).

Nel caso di analisi su filtro, la scansione viene usata per correggere la deriva strumentale, ponendo a confronto i dati di intensità misurati in questa fase con quelli ottenuti nella fase di taratura del quarzo (o della cristobalite), realizzata in tempi precedenti anche relativamente lontani. Nel caso di analisi su pasticca (metodo RIR o metodo delle aggiunte) la scansione viene eseguita con lo stesso programma impiegato per l'analisi sui campioni incogniti, e quindi usata per la determinazione semiquantitativa e la scelta del metodo quantitativo.

A.6 Analisi DRX

A.6.1 Analisi su membrana filtrante (metodo NIOSH 7500)

Per i principi ed i requisiti minimi richiesti al metodo di determinazione delle fasi α -quarzo e cristobalite della SLC contenuta nelle polveri depositate su filtro si faccia riferimento alla sezione del testo relativa all'analisi indiretta.

A.6.2 Analisi su pasticca (semiquantitativa)

In via preliminare si effettua normalmente un'analisi DRX sul campione tal quale ricercando i 5 picchi più intensi del quarzo/cristobalite, sia per verificare la presenza delle fasi di interesse sia per accertare l'assenza di interferenze sul picco principale del quarzo che verrà impiegato per la determinazione quantitativa. Nell'eventualità venga scelto il metodo RIR è necessario analizzare anche un picco del corindone.

Questa stessa scansione preliminare può essere impiegata per una stima semiquantitativa del contenuto di quarzo/cristobalite nel campione al fine di scegliere il metodo da applicare per l'analisi quantitativa.

È necessario che ciascun laboratorio ricavi i propri valori di intensità relativa dei riflessi di quarzo e cristobalite, effettuando scansioni sulle fasi pure nelle stesse condizioni operative adottate per l'analisi dei campioni incogniti. Accertata l'assenza di interferenze⁴⁷, il valore di intensità sul picco principale di quarzo o cristobalite così determinato viene utilizzato per l'analisi semiquantitativa del tenore in quarzo/cristobalite, calcolando il rapporto fra le intensità del picco nel campione e nella pasticca standard:

$$\%SLC_{\text{(quarzo/cristobalite)}} = \frac{I_{SLC_{I(\text{campione})}}}{I_{SLC_{I(\text{standard})}}}$$

dove $I_{SLC_{I(\text{campione})}}$ è il valore dell'intensità del picco principale del quarzo/cristobalite.

⁴⁷ In presenza di interferenze sul picco primario sarà necessario procedere alla misura dell'intensità del picco secondario.

L'analisi semiquantitativa viene utilizzata come guida nella scelta del successivo metodo di analisi da applicare. In assenza di risposta diffrattometrica in corrispondenza del picco principale e di quello secondario di SLC (quarzo o cristobalite), l'analisi si riterrà conclusa e nel certificato di prova potrà essere indicato un tenore di SLC (quarzo o cristobalite) inferiore al limite di quantificazione del metodo prescelto.

A.6.3 Metodo delle aggiunte

Il metodo consiste nell'analisi DRX del campione tal quale e in quella di due pasticche di miscele "campione+quarzo/cristobalite standard" ottenute per aggiunte al campione incognito di quantitativi di quarzo/cristobalite noti. Ogni campione da sottoporre ad analisi è drogato con aggiunte diverse di quarzo/cristobalite standard in quantità note. La prima aggiunta corrisponde al quantitativo di quarzo/cristobalite nel campione, determinato semiquantitativamente sul tal quale, mentre la seconda sarà effettuata con un quantitativo di quarzo/cristobalite pari alla metà di quello calcolato con la formula precedente, in modo da ottenere un punto intermedio tra il campione tal quale e quello avente il maggior assorbimento. Riportando in un diagramma cartesiano (Figura C1), in ascisse la % di quarzo/cristobalite rilevata nei tre campioni sottoposti a DRX (*campione tal quale* e *campioni "dopati"*) e in ordinate, i corrispondenti valori di intensità (area integrata) si ottiene, per regressione lineare, una retta di equazione $y = mx + c$ dalla quale, sulla base del valore del coefficiente angolare m^{48} e dell'intercetta c , si può ricavare il valore del quantitativo di quarzo/cristobalite presente nel campione incognito in base alla seguente relazione:

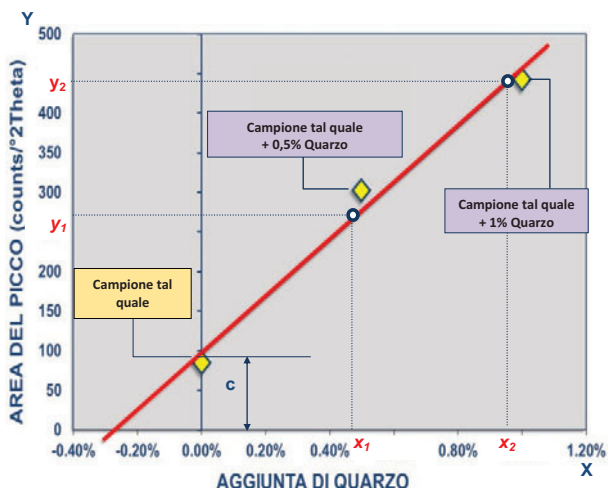


Figura C1. - Metodo delle aggiunte: esempio numerico di equazione della retta di taratura

$$\%SLC_{(\text{campione})} = \frac{c}{m} \times \left(1 - \frac{c}{m}\right)$$

A.6.4 Metodo RIR

Il metodo consiste nell'analisi DRX su una pasticca di una miscela "campione+corindone standard" e nel confronto fra le intensità ottenute e un valore del RIR (Reference Intensity Ratio), determinato sperimentalmente, riferito allo specifico diffrattometro e alle particolari

⁴⁸ $m = \left(\frac{i_2 - i_1}{x_2 - x_1} \right)$

condizioni analitiche adottate⁴⁹. Ogni campione da sottoporre ad analisi è drogato con una aggiunta di corindone standard in quantità nota. Sulla base degli esiti della determinazione semiquantitativa preliminare, l'analista sceglie di misurare l'intensità diffrattometrica del picco principale del quarzo, oppure del picco secondario nell'eventualità di interferenze sul picco principale. Analogo procedimento si applica nel caso di analisi della cristobalite. La pasticca viene sottoposta al seguente percorso di prova:

- Misura dell'intensità diffrattometrica del picco principale del quarzo, oppure del picco secondario nell'eventualità di interferenze sul picco principale;
- Misura dell'intensità diffrattometrica di uno dei picchi più intensi del corindone (per esempio, il riflesso $hkl=104$).

Relativamente alla miscela "campione +corindone standard", sulla base di:

- a. Peso di campione utilizzato per la preparazione della pasticca
- b. Peso di corindone aggiunto al campione per la preparazione della pasticca
- c. Area integrata dell'intensità del picco di quarzo scelto per l'analisi $[(I_{Qz})_{miscela}]$
- d. Area integrata dell'intensità del picco di corindone $[(I_{Co})_{miscela}]$

vengono calcolati:

- I valori delle frazioni in peso di quarzo e corindone nella pasticca di prova;
- Il tenore approssimativo di quarzo, calcolato in base all'analisi semiquantitativa dal rapporto fra le intensità dei picchi del quarzo nel campione e nello standard di quarzo;
- Il valore dell'area integrata del picco di corindone eventualmente corretto in caso di interferenza nel campione prima dell'aggiunta $[(I_{Co})_{miscela,corretta}]$
- Il tenore quantitativo di quarzo % presente nel campione incognito.

La determinazione quantitativa del tenore di quarzo %Qz, calcolato in base alle intensità dei picchi $[(I_{Qz})_{miscela}]$ e $[(I_{Co})_{miscela,corretta}]$ e al valore noto RIR, è dato da:

$$\%Qz = \frac{\%Co_{miscela}}{\%Qz_{miscela}} \times \frac{(I_{Qz})_{miscela}}{(I_{Co})_{miscela,corretta}} \times \frac{1}{RIR}$$

⁴⁹ Il valore della costante RIR del quarzo per il diffrattometro impiegato va determinato sperimentalmente, come valore medio di numerose prove diffrattometriche. Il valore è, infatti, valido per lo specifico diffrattometro, nelle condizioni operative indicate e per l'uso con i programmi di acquisizione precedentemente riportati. L'intensità dei picchi di diffrazione è calcolata come area integrata e il valore RIR non può essere utilizzato nel caso in cui l'intensità sia espressa in termini di altezza del segnale diffrattometrico.

Bibliografia

- Baron P.A., Khanina A., Martinez A.B., Grinshpun S.A. - *Investigation of filter bypass leakage and a test for aerosol sampling cassettes*. Aerosol Sci. Technol., 36: 857-865, 2002.
- Bartley, D.L., Chen, C-C, Song, R, Fischbach, T.J - *Respirable aerosol sampler performance testing*. AIHA Journal 55(11):1036, 1994.
- Buhrke VE, R Jenkins, DK Smith. - *A practical guide for the Preparation of Specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis*. Wiley-VCH, 1998.
- Castellet y Ballarà G, F. Cavariani, M. De Rossi, P. De Simone, C. Fanizza, L. Palumbo, A. Marconi - *Individuazione di un appropriato materiale standard di riferimento per la determinazione della silice cristallina in alcuni materiali massivi utilizzati in edilizia mediante diffattometria*. Convegno Nazionale di Igiene Industriale-Le Giornate di Corvara 2004, Corvara. p. 73-76, 2005, Atti.
- Castellet y Ballarà' G., A. Marconi, F. Falleni, U. Verdel - *La stima dell'esposizione ai fini della valutazione del rischio di silicosi: revisione di alcuni criteri per la determinazione della conformità al limite*. 17° Congresso Nazionale AIDII. Le Collane della Fondazione Maugeri – I Documenti 16, Pavia, 1998. pp. 105-114, Atti.
- Chemical Manufacturers Association (CMA). Special issue-papers presented at the international symposium: Issues and Controversy - *The measurement of crystalline silica*, Cambridge, MA, USA, august 20-21, 1992. Anal Chim Acta vol. 286, 1994.
- Chen, C. C., Lai, T. S., Shih, T. S. and Hwang, J. S. - *Laboratory performance comparison of respirable samplers*. AIHA Journal, Vol. 60, 601-611, 1999.
- Chung F.H., D.K. Smith - *Industrial applications of X-ray diffraction*. Marcel Dekker Inc, 2000.
- Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81 - *Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n. 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro*. Gazzetta Ufficiale n. 101 del 30 aprile 2008 - Supplemento Ordinario n. 108/L.
- Eller P.M., Feng H.A., Song R.S., Key-Schwartz R.J., Esche C.A., Groff J.H. - *Proficiency analytical testing (PAT) silica variability, 1990-1998*. Am Ind Hyg Assoc J, 60: 533-539, 1999.
- Elton N.J., Salt P.D., Adams J.M. - *The determination of low levels of quartz in commercial kaolins by x-ray diffraction*. Powder Diffract 7:71-76, 1992.
- Fanizza C, G Castellet y Ballarà, F Cavariani, M De Rossi, P De Simone, T Turesi, F Paglietti, A Marconi. (2003) - *La silice cristallina in edilizia: materiali e livelli di esposizione*. 9° Convegno di Igiene Industriale di Corvara, 2003, p. 287-291, Atti.
- Fréville L., E. Kauffer: *Analyse de la silice cristalline dans l'air des lieux de travail. Résultats des essais d'aptitude* INRS, Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires - 1er trimestre 2006-202, pp 31-39.
- Gautam M., Sreenath A. - *Performance of respirable multi-inlet cyclone*. Journal of aerosol science 28 (7): 1265-1281, 1997.
- Görner, P., Fabriès, J. F. - *Industrial aerosol measurement according to the new sampling conventions*. Occup. Hyg. 3:361-376, 1996.
- Görner, P., Wrobel, R., Micka, V., Skoda, V., Denis, J. and Fabriès, J.-F. - *Study of fifteen respirable aerosol samplers used in occupational hygiene*. Ann. occup. Hyg. 45(1):43-54, 2001.

- Grunder F. I. - *Pat program report: background and current status*. Am Ind Hyg Assoc J, 62: 736-738, 2001.
- Gudmundsson, A. and Lidén, G. - *Determination of cyclone model variability using a time-of-flight instrument*. Aerosol Sci. Technol. 28:197-214, 1998.
- Harper M., Wroblewski S.C.: *Laboratory selection - Criteria that can be used to select a laboratory*. Atti della National Conference to Eliminate Silicosis, Washington, D.C., 1997.
- Hewett P., Ganser G.H. - *Simple procedures for calculating confidence intervals around the sample mean and exceedence fraction derived from lognormally distributed data*. Appl. Occup. Environ. Hyg., 12(2), 1997.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). *Mongraphs No 100 C. International Agency for Research on Cancer: Arsenic, metals, Fibres and Dusts. A Review of Human Carcinogens*, IARC, 2012.
- ISTISAN 04/15 *Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici*. A cura di Edoardo Menichini, Giuseppe Viviano e il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali", v, 19 p., 2004
- Jeyaratnam M., Negar N. - *Comparison of alfaquartz standard sikkron F600 (HSE A9950) with the nist respirable alfaquartz standard srm1878 for bulk and on-filter analysis*. Ann Occup Hyg 37, 2: 167-179, 1993.
- Kar K., Gautam M. - *Orientation Bias of the Isolated 10 mm Cyclone at Low Stream Velocity*. Am Ind. Hyg. Assoc. J. 56: 1090-1098, 1995.
- Kenny L. C., Gussman R. A. - *A direct approach to the design of cyclones for aerosol-monitoring applications*. J. Aerosol Sci. 31 (12): 1407-1420, 2000.
- Kenny L. C., Gussman R. A. - *Characterization and modelling of a family of ciclone aerosol preseparators*. J. Aerosol Sci. 28 (4): 677-688, 1997.
- Kenny Lee C. - *Developments in Workplace Aerosol Sampling*. Analyst. 121: 1233-1239, 1996.
- Kunkar C., Mecchia M., Incocciati E., Gargaro G. - *Aerosol sampling in workplaces: losses of material in silver filter handling and transportation*. 8th International Conference "Health, Work And Social Responsibility. The occupational hygienist and the integration of environment, health and safety", Rome, September 28th - October 2nd 2010. Proceedings.
- Lee T., Kim S.W., Chisholm W.P., Slaven J, Harper M. - *Performance of high flow rate samplers for respirable particle collection*. Ann Occup Hyg., 54(6): 697-709, 2010.
- Liden G. - *Evaluation of the SKC personal respirable dust sampling cyclone*. Appl. Occup. and Environ. Hyg. 8 (3): 178-190, 1993.
- Liden G., A. Gudmundsson - *Optimization of a cyclone to the international sampling convention for respirable dust*. Appl. Occup.and Environ. Hyg. 11 (12): 1398-1408, 1996.
- Liden G., A. Gudmundsson - *Semi-empirical modelling to generalize the dependence of cyclone collection efficiency on operating condition and cyclone design*. J.Aerosol Sci. 28 (5): 853-874, 1997.
- Lidén, G., Kenny, C. - *Comparison of measured respirable dust sampler penetration curves with sampling conventions*. Ann. occup. Hyg. 35(5):485-504, 1991.
- Lidén, G., Kenny, C. - *The performance of respirable dust samplers: Sampler bias, precision and inaccuracy*. Ann. occup. Hyg. 36(1):1-22, 1992.
- Lidén, G. and Kenny, L. C. - *Optimization of the performance of existing respirable dust samplers*. Applied Occupational and Environmental Hygiene, Vol. 8, 386-391, 1993.

- Lorberau C. D., Carsey T.P., Fischbach T.J., Mulligan K.J. - *Evaluation of Direct-on-filter methods for the determination on respirable quartz*. Appl Occup Environ Hyg, 5: 27-35, 1990.
- Marconi A., Massera S., Cavariani F., Verdel U. - *Rassegna delle tecniche analitiche per la determinazione della SiO₂ cristallina aerodispersa: prestazioni e limitazioni d'uso*. 20° Congresso Nazionale AIDII, Pavia, 2002. pp. 315-320, Atti.
- Maynard A.D. - *Sampling errors associated with sampling plate-like particles using Higgins-Dwell type personal respirable cyclone*. J. Aerosol Sci. 27(4): 575-586, 1996.
- Maynard, A.D., Kenny, L.C. - *Sampling efficiency determination for three models of personal cyclone, using an Aerodynamic Particle Sizer*. J.Aerosol Sci. 26(4):671-684, 1995.
- Mecchia M., Pretorius C., Stacey P., Mattenklott M., Incocciati E. - *X-ray absorption effect in aerosol samples collected on filter media*. Silica and Associated Respirable Mineral Particles, STP 1565, Martin Harper and Taekhee Lee, Eds., pp. 139-168, DOI:10.1520/STP156520130035, American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, PA 2013.
- Miles W. J. - *Issues and controversy: the measurement of crystalline Silica: review papers on analytical methods*. Am Ind Hyg Assoc J. 60: 396-402, 1999.
- Network Italiano della Silice – *Linee guida nell'esposizione professionale a silice libera cristallina- documenti preparatori*. Edizioni Regione Toscana. Settembre 2005.
- Quralt I., Sanfelio T., Gomez E., Alvarez C. - *X-ray diffraction analysis of atmospheric dust using low-background supports*. J Aerosol Sci 32: 453-459, 2001.
- Ragula Bhaskar, Jianliang Li, Lijun Xu - *A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis*, Am. Ind.Hyg.Assoc.J. (55)/July 1994.
- Sass-Kortsak A. M., O'Brien C. R., Bozek P.R., Purdham J. T. - *Comparison of the 10mm nylon Cyclone, Horizontal Elutriator, and Aluminum Cyclone for Silica and Wood Dust measurement*. Appl.Occup. Environ. Hyg. 8(1): 31-37, 1993.
- Sciarra G., Scancarello G., Vincentini M., Banchi B., Giomarelli A., Capacci F., Carnevale F. - *Silice libera cristallina: problematiche relative al campionamento e alla scelta del selettore*. Giornale degli Igienisti Industriali 34 (3), 272-282, 2009.
- Shinohara Y. - *Direct quantitative analysis of respirable cristobalite on filter by infrared spectrophotometry*. Ind. Health, , 34: 25-34, 1996.
- Smith DK - *Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods*. Powder Diffr. 12(4): 200-227, 1997.
- Stacey P. et al.: "The performance of Laboratories Analysing α -quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP)". Ann. Occup. Hyg., Vol 47, No. 4, pp. 269-277, 2003.
- Stacey P., Kauffer E., Moulut J.C., Dion C., Beauparlant M., Fernandez P. Key-Schwartz R., Friede B., Wake D. An International Comparison of the Crystallinity of Calibration Materials for the Analysis of Respirable α -Quartz Using X-Ray Diffraction and a Comparison with Results from the Infrared KBr Disc Method. Ann. Occup. Hyg., Vol. 53, No. 6, pp. 639-649, 2009.
- Tsai, C.J. Shih, T.S. - *Particle collection efficiency of two personal respirable dust samplers*. AIHA J. 56(9): 911-918, 1995.
- Tuchman, D.P. - *Research toward direct analysis of quartz dust on filters using FTIR spectroscopy*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines; Information Circular n° 9309, 1992.

- Van den Heever D.J. - *Quantification of bypass leakage in two different filter cassettes during welding fume sampling*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 55: 966-969, 1994.
- Verma D. K., Sebestyen A., Julin J. A., Muir D. C. F. - *A comparison of two methods of sampling and analysis for free crystalline silica alfaquartz*. Appl Occup Environ Hyg, 1992, 11: 758-763, 1992.
- Verma D.K., Shaw D.S. - *A comparison of international silica (α -quartz) calibration standards by Fourier Transform-Infrared Spectrophotometry*. Ann Occup Hyg 45 (6): 429-435, 2001.
- Verma D.K., Johnson D.M., Des Tombe K. - *A method for determining crystalline silica in bulk samples by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry*. Ann Occup Hyg 46 (7): 609-615, 2002.
- Willeke K e PA Baron (Eds) - *Aerosol Measurement-Principles, techniques, and applicatios*. Van Nostrand Reinhold-Library of Congress Catalog Card Number 92-11371, 1993.
- Zhiyong Xu, Bahne C. Cornilsen, Domenic. C. Popko, Wayne. D. Pennington, James R. Wood, Jann-Yang Hwang - *Quantitative Minerals Analysis by FTIR Spectroscopy*. Internet Journal of Vibrational spectroscopy, 5, ed. 1. <http://www.ijvs.com>., 2001.
- Bartley D., Chen C-C., Song R., Fischbach T.J. - *Respirable Aerosol performance testing*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 55: 1036, 1994.
- Buhrke V.E., Jenkins R., Smith D.K. A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis. Wiley-VCH, USA, 333 pp., 1998.
- Castellet y Ballarà G, F. Cavariani, M. De Rossi, P. De Simone, C. Fanizza, A. Marconi - *La determinazione della silice cristallina nei materiali massivi mediante diffrattometria: l'importanza della granulometria nella scelta degli standards di riferimento*. 21° Congresso Nazionale AIDII, Como, 2003, p. 142-146, Atti.
- Chen C-C., Huang S-H. - *Shift of Aerosol penetration in Respirable Cyclone Samplers*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 60: 720-729, 1999.
- Chen C-C., Lai C-Y, Shih T-S, Hwang J-S. - *Laboratory Performance Comparison of Respirable Samplers*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 60: 601-611, 1999.
- Gautam M., Sreenath A. - *Performance of respirable multi-inlet cyclone*. Journal of aerosol science 28 (7): 1265-1281, 1999.
- Groves W. A., Hanhe R. M., Levine S. P., Schork M. A. - *A Field Comparison of Respirable Dust Samplers*. Am. Ind. Hyg. Assoc. 55(8): 748-755, 1994.
- Harper M., Fang C. P., Bartley D. L., Cohen B.S. - *Calibration of the SKC Inc. Aluminum Cyclone for Opera in Accordance with ISO/CEN/ Acgih Respirable Aerosol Sampling Criteria*. J.Aerosol Sci. 29: Suppl.1., 347-348, 1998.
- HSE MSHA - *X-ray diffraction determination of quarz and cristobalite in respirable mine dust*. Method P-2. Pittsburgh, PA: U.S. Department of Labor, Mine Safety and Health Administration, 1999.
- Kar K., Gautam M. - *Orientation Bias of the Isolated 10 mm Cyclone at Low Stream Velocity*. Am Ind. Hyg. Assoc. J. 56: 1090-1098, 1995.
- Kenny L. C., Gussman R. A. *A direct approach to the design of cyclones for aerosol-monitoring applications*. J. Aerosol Sci. 31 (12): 1407-1420, 2000.
- Kenny L. C., Gussman R. A. - *Characterization and modelling of a family of ciclone aerosol preseparators*. J. Aerosol Sci. 28 (4): 677-688, 1997.
- Kenny Lee C. - *Developments in Workplace Aerosol Sampling*. Analyst. 121: 1233-1239, 1996.
- Liden G. - *Evaluation of the SKC personal respirable dust sampling cyclone*. Appl. Occup.and Environ. Hyg. 8 (3): 178-190, 1993.

- Liden G., Gudmundsson A. - *Optimization of a cyclone to the international sampling convention for respirable dust*. Appl. Occup. and Environ. Hyg. 11 (12): 1398-1408, 1996.
- Liden G., Gudmundsson A. - *Semi-empirical modelling to generalize the dependence of cyclone collection efficiency on operating condition and cyclone design*. J. Aerosol Sci. 28 (5): 853-874, 1997.
- Maynard A.D. - *Sampling errors associated with sampling plate-like particles using Higgins-Dwell type personal respirable cyclone*. J. Aerosol Sci. 27(4): 575-586, 1996.
- Mecchia M., Candido D., Compagnoni R., Della Penda E., Incocciati E., Kunkar C. - *Valutazione dell'esposizione a silice libera cristallina nello scavo di gallerie. Appennino umbro-marchigiano*. Collana INAIL - Rischi e Prevenzione. Edizione aprile 2012.
- Regolamento (CE) N.1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica ed abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE che reca modifica al Regolamento (CE) N.1907/2006, pubbl.su G.U. dell'Unione europea L 353, 31.12.2008.
- Sass-Kortsak A. M., O'Brien C. R., Bozek P.R., Purdham J. T. - *Comparison of the 10 mm nylon Cyclone, Horizontal Elutriator, and Aluminum Cyclone for Silica and Wood Dust measurement*. Appl. Occup. Environ. Hyg. 8(1): 31-37, 1993.
- Stacey P., Kauffer E., Moulut J.C., Dion C., Beauparlant M., Fernandez P. Key-Schwartz R., Friede B., Wake D. - *An International Comparison of the Crystallinity of Calibration Materials for the Analysis of Respirable α -Quartz Using X-Ray Diffraction and a Comparison with Results from the Infrared KBr Disc Method*. Ann. Occup. Hyg., Vol. 53, No. 6, pp. 639-649, 2009.
- Tsai C-J., Shiau H.-G., Lin K.-C., Shih T.S. - *Effect of deposited particles and particle charge on the penetration of small sampling cyclones*. J. aeros. Sci. 30(3): 313-323, 1999.
- Zevin L.S., Kimmel G., - *Quantitative X-Ray Diffractometry*. Springer-Verlag. 253 pagg., 1995.

Capitolo 3

INDICAZIONI PER LA SORVEGLIANZA SANITARIA DEI LAVORATORI ESPOSTI A SILICE LIBERA CRISTALLINA

NETWORK ITALIANO SILICE

GRUPPO SORVEGLIANZA SANITARIA

COORDINATORE:

Fulvio Ferri

Stesura e redazione del documento a cura di:

Fulvio Ferri

Antonio Barboni

Maria Cabona

Fabio Capacci

Francesco Carnevale

Marta Clemente

Renato Di Rico

Andrea Innocenti

Rita Leonori

Anna Maria Loi

SPSAL AUSL RE

ASUR Marche SPSAL AV3

ASL FI 1

INAIL SMG

AUSL Modena

USL 3 - PISTOIA

ASL di Viterbo Servizio PISLL

SOMMARIO

- 1. Premessa**
- 2. La diagnosi precoce di pneumoconiosi**
- 3. La sorveglianza sanitaria in rapporto alle concentrazioni di SLC aerodispersa**
- 4. Frequenza degli esami radiografici del torace in rapporto alle condizioni di esposizione attuale e/o cumulata**
- 5. Il problema degli ex esposti a SLC**
- 6. Esposti a SLC e registro cancerogeni**

1. Premessa

Come noto, l'esposizione a polveri inorganiche è causa di pneumopatie interstiziali croniche, note come pneumoconiosi, caratterizzate da infiammazione e fibrosi progressiva. Tra gli agenti inorganici più frequentemente responsabili di pneumoconiosi compare la SLC, oltre al carbone e all'asbesto.

L'esposizione a polveri è inoltre responsabile di broncopneumopatie croniche, patologie molto diffuse nella popolazione in quanto legate a molteplici fattori di rischio, non solo occupazionali.

La SLC è classificata agente cancerogeno certo dalla IARC (IARC 2009) e, sebbene questa classificazione sia stata contestata da alcuni, nessuno ormai mette in dubbio l'associazione tra silicosi e cancro del polmone (Piolatto, 2011).

Non si deve ignorare l'associazione tra esposizione a silice (con o senza silicosi) e malattie autoimmuni come il lupus, l'artrite reumatoide (sindrome di Caplan), la sclerodermia (sindrome di Erasmus), le vasculiti e le nefropatie (Parks 1999, Rapiti 1999, Steenland 2001, Ghahramani 2010, Otsuki 2011, Teixeira Moreira Almeida 2012). Quadri polmonari di sarcoidosi sono variamente correlati con la silice, sia in termini eziologici (sarcosilicosi) che per problemi di diagnosi differenziale (Rafnsson 1998). Infine, nei silicotici l'infezione tubercolare ha frequenza e gravità maggiore ed un eccesso di rischio tubercolare è segnalato in soggetti lungamente esposti a silice, anche in assenza di silicosi (ATS, 1997).

Nelle Tabelle 1 e 2 è riportato il protocollo sanitario consigliato dal NIS. Di questo protocollo si vuole sottolineare lo sforzo di rispondere all'esigenza non più procrastinabile di passare da una sorveglianza sanitaria di *screening* ad una medicina del lavoro orientata alla prevenzione e fondata sull'evidenza, suffragata dalla esatta conoscenza dei luoghi di lavoro, del rischio d'esposizione e del rapporto esposizione/danno e non soltanto sulla semplice rilevazione del pericolo. A tal fine risulta essenziale la raccolta sistematica, la valutazione e il confronto dei dati riguardanti la salute dei lavoratori in associazione alle azioni atte a ridurre i rischi.

Per tali motivi si ritiene fondamentale sottolineare la necessità che la cartella sanitaria e di rischio con la notazione di tutti gli accertamenti diagnostici integrativi effettuati e le valutazioni delle esposizioni, segua sempre il lavoratore.

Accertamento	Note
Visita medica	Verifica clinico-anamnestica dell'assenza di TBC e malattie reumatiche/autoimmuni in atto
RX torace sec. ILO/BIT (*)	Per esposizioni con rischio di superamento di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3 > 0,1\%$ (UNI EN 689) o in esposizione pregressa consistente per intensità e durata
Spirometria	Completa di VR e DLCO (*)

Tabella 1 - **Assunzione in attività che espongono a SLC**

(*) Se non disponibili analoghi accertamenti eseguiti negli ultimi 3 anni

Nel testo che segue, oltre ad esporre il rationale del protocollo proposto, si affrontano alcune questioni controverse relative alla sorveglianza sanitaria dei lavoratori a rischio di esposizione a SLC, quali il registro degli esposti, la sorveglianza degli ex esposti e la valutazione del rischio in condizioni di elevata variabilità delle esposizioni.

ACCERTAMENTO	PERIODICITÀ	NOTE
Visita medica	Annuale	Verifica clinico-anamnestica dell'assenza di TBC e di malattie reumatiche/autoimmuni in atto
PFR (spirometria semplice)	Annuale o biennale	A giudizio del medico competente
RX torace secondo ILO/BIT	5 anni	Esposizione di durata complessiva < a 20 anni compresa tra 25 e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con rischio $> 0,1\%$ (UNI EN 689). Livelli di esposizione attuali o pregressi con rischio di superamento di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 > 0,1\%$ (UNI EN 689), ma con dose cumulata stimata $< 1 \text{ mg}/\text{m}^3/\text{anno}$ (^)
RX torace sec. ILO/BIT	2 anni	Rischio di esposizione non adeguatamente controllato $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (es. per scarsa garanzia di aderenza a corrette procedure di lavoro) Pregressa esposizione elevata e/o prolungata e/o dubbia: - Esposizione > 20 anni - Intensità stabilmente superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - Stima dell'esposizione cumulata $> 1 \text{ mg}/\text{m}^3/\text{anno}$ (^)

Tabella 2 - **Visite periodiche (per attuali esposti)**

(^) Un'esposizione cumulata di $1 \text{ mg}/\text{m}^3/\text{anno}$ corrisponde ad una condizione di esposizione ponderata giornaliera pari a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ protrattasi per 20 anni di lavoro (oppure a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per 10 anni)

2. La diagnosi precoce di pneumoconiosi

Lo standard ILO-BIT per l'esecuzione e la classificazione delle immagini radiografiche delle pneumoconiosi è l'unico riconosciuto internazionalmente; una diagnosi di pneumoconiosi può considerarsi sufficientemente documentata, almeno in prima battuta, se viene corredata da:

- una coerente e documentata anamnesi lavorativa che confermi una pregressa e consistente⁵⁰ esposizione a polveri pneumoconiogene;
- un quadro radiologico ottenuto mediante una radiografia, eseguita e interpretata secondo i criteri ILO-BIT, che documenti una profusione delle opacità $\geq 1/0$, avendo ragionevolmente escluso altre patologie in grado di produrre opacità analoghe (es. granulomatosi polmonari come la sarcoidosi).

Per quanto concerne i casi con quadro radiografico ILO-BIT 0/1, la loro interpretazione è fortemente correlata al contesto espositivo e alle finalità: nel caso in cui interessi incrementare la sensibilità della diagnosi, come quando l'indagine si pone obiettivi di prevenzione in condizioni di esposizione elevata, è senz'altro opportuno considerare il significato epidemiologico anche di questa categoria. Nel caso invece si prediliga la specificità dell'esame diagnostico, come ad esempio quando si opera in contesti a bassa esposizione e con finalità assicurative o giudiziarie, è indicato ricorrere alla diagnosi di silicosi per categorie ILO-BIT 1/0 o superiori. È opportuno che anche i casi 0/1 siano seguiti nel tempo, verificando l'impiego di misure di prevenzione, ma non si ritiene necessario redigere il primo certificato di malattia professionale.

Come indicatori precoci di danno, all'interno del programma di controllo, si utilizzeranno test di funzionalità respiratoria, indispensabili anche a fini assicurativi, poiché una RX positiva in fase iniziale, in assenza di danno funzionale, non dà luogo a indennizzo. Sulle modalità di valutazione della spirometria non ci si può limitare a un'analisi "trasversale" basata sul solo confronto con i valori di riferimento misurati in soggetti sani. Le spirometrie ripetute periodicamente devono permettere soprattutto una valutazione longitudinale delle modificazioni della funzione ventilatoria nel tempo e per questo motivo abbiamo già richiamato l'importanza che i referti spirometrici, assieme alla cartella sanitaria, seguano il lavoratore nei successivi controlli (Innocenti 2011). Non è giustificata l'esecuzione di spirometrie di controllo con periodicità inferiore ad 1 anno.

Per garantire l'affidabilità di una diagnosi di pneumoconiosi, soprattutto se in fase iniziale, l'esame di elezione è, al momento, rappresentato dalla lettura di immagini radiografiche del torace secondo i criteri ILO-BIT. Il ricorso sempre più diffuso alla radiografia digitale, ha spinto ILO a predisporre una versione digitalizzata del suo standard, pubblicato nel novembre 2011 e utilizzabile in diagnostica digitale (NIOSH, 2011).

Sebbene sia disponibile un documento di consenso per l'interpretazione delle immagini HRCT (Kusaka, 2005), questo non ha ancora ottenuto l'approvazione dell'ILO. Seppure la maggiore sensibilità dell'HRCT rispetto alla radiografia consenta di individuare altre alterazioni (quali l'enfisema), l'alto costo e l'esposizione a dosi più elevate di radiazione ne sconsigliano l'utilizzo, se non nel caso di diagnosi differenziale dubbia con altre patologie.

⁵⁰ In termini di intensità e relativa durata

Per la sorveglianza sanitaria, è dunque da preferire l'esame radiografico, poiché più sensibile, associato a minori dosi di radiazione e, inoltre, meno costoso. Si consideri tuttavia, che anche questo esame, pur nelle migliori condizioni di esecuzione e nelle mani dei migliori B-Reader, può dare un buon numero di falsi negativi nelle fasi iniziali della pneumoconiosi, come segnalato in contesti con rischio d'esposizione ad elevata intensità (Hnizdo, 1993b).

3. La sorveglianza sanitaria in rapporto alle concentrazioni di SLC aerodispersa

Il datore di lavoro, identificata la presenza del *pericolo* silice nel luogo di lavoro, è tenuto a valutare l'esposizione per gli addetti. Rispetto ad altri fattori di rischio, la silice pone problemi particolari legati alla sua natura di agente chimico pericoloso al quale autorevoli Istituti di ricerca (IARC, NIOSH, ACGIH e altri) hanno attribuito anche potere cancerogeno. A tale riconoscimento si oppongono alcuni autori e associazioni scientifiche che mettono in discussione, non tanto il potere cancerogeno, quanto la definizione del meccanismo d'azione che considerano solo di tipo indiretto, cioè mediato dalle lesioni silicotiche.

Conseguenza di questa discussione scientifica è che in Europa ed in Italia non è stato adottato nessuno tra i differenti valori limite d'esposizione proposti dalle diverse fonti tecniche e scientifiche. In applicazione delle norme di prevenzione vigenti, il datore di lavoro deve pertanto osservare il principio generale per la prevenzione dei rischi da agenti chimici (art 224 D.lgs. 81/08 e s.m.i.), che impone la riduzione al minimo della durata e dell'intensità dell'esposizione.

Lo stesso principio, sia pure espresso con diverse parole, lo si ritrova anche all'art. 237 del suddetto decreto, laddove vengono citate le misure tecniche, organizzative e procedurali da adottare per prevenire il rischio da agenti cancerogeni e mutageni. A tal fine il datore di lavoro deve garantire che non vi sia emissione di agenti cancerogeni o mutageni nell'aria o, se ciò non è tecnicamente possibile, assicurare la loro eliminazione, agendo il più vicino possibile al punto di emissione e garantendo un adeguato sistema di ventilazione generale. In assenza di un VLE definito per legge, difficilmente potranno essere giustificati in futuro, soprattutto in caso di contenzioso giudiziario in ambito di danno professionale, interventi che non siano orientati al rispetto del limite proposto nel 2006 dall'ACGIH e pari a $0,025 \text{ mg/m}^3$, estremamente cautelativo allo scopo di eliminare il rischio silicosi. A motivazione di tale scelta l'ACGIH richiama studi *di follow up* su ex esposti a $0,05 \text{ mg/m}^3$ (ACGIH, 2006), tra i quali il rischio di pneumoconiosi risulta ancora gravato da una probabilità superiore al 5% di sviluppare la silicosi a distanza di anni dal termine dell'esposizione professionale.

Nelle condizioni di lavoro nelle quali sussiste un rischio di esposizione a polvere respirabile di SLC superiore a $0,025 \text{ mg/m}^3$, resta dunque confermata la necessità di mantenere il controllo radiologico degli esposti integrato da esami funzionali dell'apparato respiratorio e, se ricorrono indicazioni cliniche, da test ed esami reumatologici. Tra $0,025 \text{ mg/m}^3$ e $0,05 \text{ mg/m}^3$ su giudizio del medico competente, la periodicità dell'esame RX del torace può essere mantenuta quinquennale anche dopo 20 anni d'esposizione con analoghe caratteristiche. Al di sotto di questo valore d'esposizione ponderata il controllo radiografico per la ricerca della silicosi è da considerarsi non giustificato, anche sulla base dei principi della radioprotezione (Picano, 2008).

4. Frequenza degli esami radiografici del torace in rapporto alle condizioni di esposizione attuale e/o cumulata

La successione degli esami radiografici del torace indicata dal documento Nis del 2005 sul modello di quella proposta da OSHA (AA.VV., 2005) prevedeva un esame all'assunzione e poi una periodicità di 5 anni fino a 20 anni d'esposizione e di 2 anni oltre i 20 anni d'esposizione.

Il medico competente, nell'applicazione ragionata del protocollo, deve necessariamente tenere in considerazione l'*esposizione cumulata*, parametro strettamente correlato con il rischio d'insorgenza della silicosi. Secondo alcuni Autori, un'esposizione cumulata di 2 mg/m³/anno di SiO₂ respirabile, equivalente ad esempio a un'esposizione ponderata di 0,05 mg/m³ per 40 anni oppure di 0,1 mg/m³ per 20 anni, determina la comparsa di silicosi (ILO≥1/1) nel 5% circa degli esposti (Hnizdo, 1993a). Altri stimano la comparsa di silicosi (ILO 2/1) nello 0,5% degli esposti per 15 anni a 0,04 mg/m³ (pari 0,6 mg/m³/anno di esposizione cumulata), valutati a distanza di 15 anni dalla cessazione dell'esposizione (Buchanan, 2003).

All'assunzione, se si tratta di soggetti giovani (con età inferiore ai 30 anni), senza precedenti esposizioni a fattori di rischio pneumoconiogeno, clinicamente negativi per malattie polmonari ed in assenza di indicazioni anamnestico-epidemiologiche che prospettino un rischio endemico tubercolare, non trova giustificazione l'esecuzione di esame radiografico.

Un'esposizione attorno a 0,05 mg/m³ all'inizio della storia lavorativa di un giovane operaio, non giustifica una frequenza di esami radiografici più ravvicinata di quella quinquennale in quanto si violerebbe il principio di giustificazione radioprotezionistica.

Tuttavia in alcuni comparti produttivi (edilizia, miniere, lapidei, scavo gallerie, ecc.) o particolari lavorazioni (sabbatura, quarzature di pavimenti industriali, ristrutturazioni edili con demolizioni, e tracciature di pareti o pavimenti in edilizia) è documentata la possibilità di esposizioni molto elevate e concentrate nel tempo, tali da provocare, in assenza di adeguati provvedimenti di prevenzione, la comparsa di silicosi precoce (5-10 anni) ad evoluzione accelerata (CDC, 2002).

È indispensabile che il medico competente disponga dei dati di esposizione riferibili alle mansioni svolte, derivati da attendibili misure o da valutazioni per analogia su dati di letteratura o banche dati, oltre che da una buona conoscenza dell'effettiva *compliance* dell'azienda e dei lavoratori alle buone prassi di prevenzione, in modo da poter ricostruire con adeguata affidabilità il profilo di esposizione e la rapidità con cui la "dose" si è cumulata e, in base ad essa, stabilire la frequenza degli accertamenti radiografici (Buchanan, 2003).

Controlli radiografici a scadenza più ravvicinata di quella quinquennale sono consigliabili, oltre che per chi ha un'anzianità lavorativa superiore a 20 anni, anche per:

- i lavoratori che, in modo documentato, possono aver maturato un'esposizione cumulata ≥1 mg/m³/anno prima di 20 anni d'esposizione;
- i lavoratori che possono essersi trovati, anche in modo e frequenza non noti, in presenza di massivi livelli di inquinamento aereo (maggiore di 0,3-0,4 mg/m³) e in condizioni di carente o dubbia protezione personale.

Condizioni come quelle sopra descritte, se ancora attuali, dovrebbero ovviamente essere oggetto di immediato intervento ed adozione di misure di prevenzione.

L'intensificazione della sorveglianza sanitaria non può in nessun caso costituire alibi al mantenimento o, peggio, alla giustificazione di un'esposizione superiore ai limiti previsti.

Resta da considerare l'ipotesi del rischio cancerogeno diretto, cioè non correlato esclusivamente alle lesioni silicotigene. In questa ipotesi, anche il valore di $0,025 \text{ mg/m}^3$, sebbene molto basso e spesso neppure facile da monitorare, potrebbe non assicurare completa protezione. In molti settori vi è difficoltà oggettiva a eliminare il rischio d'esposizione alla frazione respirabile della SLC presente in prodotti o che si libera nel corso delle lavorazioni. Esempi di questo tipo sono tanto le attività estrattive che l'edilizia. In questi casi si deve condividere la proposizione teorica già adottata per altri cancerogeni⁵¹ di assumere un VLE, il cui rispetto induca un miglioramento certo a confronto delle attuali realtà di molte situazioni lavorative e che sia tanto basso da garantire una riduzione del rischio cancerogeno a livelli tali da rendere improbabile la rilevazione di eccessi di rischio rispetto a popolazioni non professionalmente esposte (ICRP, 1991). Il valore ACGIH pari $0,025 \text{ mg/m}^3$ sembra rispondere a tali requisiti.

In queste condizioni d'esposizione, si conferma quanto sopra affermato e cioè che non è appropriato ricorrere ad esami radiografici di controllo, ingiustificati sia dal punto di vista diagnostico che radioprotezionistico. Se dunque i dati di esposizione durante lavorazioni a rischio silice sono stati raccolti in modo corretto (cioè durante le fasi di lavorazioni più polverose e con metodologie di campionamento e di analisi adeguate) ed attestano, secondo i metodi proposti dalla Norma UNI EN 689, un livello d'esposizione inferiore a $0,025 \text{ mg/m}^3$ con una probabilità di superamento inferiore allo 0,1%, non vi sono motivi per continuare il controllo radiografico in relazione ad un rischio silice attuale.

⁵¹ Quali le radiazioni ionizzanti e le polveri di legno

5. Il problema degli ex esposti a SLC

Nei casi con documentati, pregresse e protratte esposizioni a SLC, che abbiano determinato un'esposizione cumulativa elevata, ipotizzabile pari o superiore a 2 mg/m³/anno, è opportuno che il controllo radiografico sia mantenuto, con periodicità almeno quinquennale, tramite opportuni programmi di sorveglianza sanitaria. Se esiste un rischio d'esposizione attuale, anche molto contenuta (<0,025 mg/m³), gli accertamenti dovranno essere svolti a cura del datore di lavoro tramite il proprio medico competente. Infatti, non si può escludere la possibilità che, in relazione a quella precedente, anche l'esposizione attuale, ancorché debole, possa influire sull'andamento di una pneumoconiosi già in corso di sviluppo. Anche in questi casi, dunque, l'obiettivo della sorveglianza sanitaria con RX del torace rimane la silicosi, che può manifestarsi e progredire a distanza di anni dalla cessazione dell'esposizione. La radiografia del torace e gli altri accertamenti di diagnostica per immagini (TC, HRCT), non trovano al momento indicazione come *screening* tumorale; la loro effettuazione, infatti, ha dimostrato efficacia molto limitata in popolazioni con esposizione e rischi contenuti a fronte di un elevato costo e di possibili effetti dannosi e, per questo, non rispetta i principi di ottimizzazione e giustificazione delle dosi in radioprotezione. Secondo recenti indicazioni, la TC a basse dosi può essere indicata come *screening* solo in forti fumatori (30 pacchetti/anno) di oltre 55 anni di età e fino ai 74–79 anni, o in forti fumatori che abbiano cessato da meno di 15 anni, senza però dimenticare che, anche in gruppi ad alto rischio, i falsi positivi sono di gran lunga più frequenti dei noduli maligni (Tramma, 2012).

Il medico competente che si trovi a visitare un lavoratore precedentemente esposto a silice in altra azienda, qualora le condizioni di lavoro consentano di escludere una esposizione attuale, non è tenuto ad assicurare tramite il nuovo datore di lavoro, i controlli sanitari in rapporto alla pregressa esposizione. È invece opportuno che segnali al medico curante la pregressa esposizione, informandolo del rischio che si possano sviluppare una pneumoconiosi o altre patologie correlabili alla silice, indicando le modalità per un monitoraggio periodico del paziente come ex esposto e l'opportunità di tenere conto della pregressa esposizione a silice, specialmente nell'eventualità di dover affrontare quadri diagnostici dubbi (sarcoïdosi e malattie autoimmuni, in particolare renali). Analoga segnalazione può essere fatta ai Servizi di Prevenzione nei luoghi di lavoro delle ASL, in grado di offrire o coordinare prestazioni ambulatoriali specialistiche nei confronti di lavoratori, anche ex esposti.

6. Esposizione a SLC ad alta variabilità

Il monitoraggio di esposizioni a silice caratterizzate da condizioni di lavoro molto variabili, come accade in edilizia, è impresa non banale e la conduzione di indagini ambientali attendibili e rigorose è complessa, lunga e costosa, difficilmente adatta alla mobilità dei cantieri e a piccole aziende artigiane.

Sebbene l'attuale normativa sulla protezione dei lavoratori da agenti chimici pericolosi e, ancor più, da agenti cancerogeni e mutageni, non incoraggi all'uso di stime dei livelli di esposizione senza misure dirette dell'inquinamento ambientale, sarebbe tuttavia auspicabile, nelle particolari condizioni descritte, il ricorso a valutazioni di rischio per analogia con diverse tipologie d'attività lavorative, tramite l'uso di banche dati delle esposizioni alla cui costruzione anche il Servizio Pubblico dovrebbe dare un autorevole contributo. Le microaziende potrebbero così orientare direttamente le loro azioni preventive verso l'applicazione di buone pratiche per contenere i livelli delle esposizioni piuttosto che verso il monitoraggio di condizioni di rischio già note, orientando semmai la misura delle esposizioni attuali alla verifica dell'efficacia di misure tecniche di abbattimento delle polveri adottate, in particolare se innovative e originali.

In tutte queste condizioni, nelle quali è difficile valutare il rischio nonostante sia sicuramente presente, vale il principio secondo cui i lavoratori vanno considerati sempre esposti, salvo prova del contrario; tale prova si dovrà basare non solo su analisi affidabili dell'inquinamento ambientale da polveri di silice, ma anche sulla dimostrata applicazione di corrette procedure di lavoro, sulla scelta, ove possibile, di materiali esenti da silice, sull'uso costante di utensili aspirati, di procedure e strumenti per l'umidificazione e, infine, sull'impiego abituale di DPI nelle lavorazioni a rischio. Solo l'applicazione di tutte queste condizioni può permettere di considerare "contenuti" i livelli di rischio residuo.

7. Esposti a SLC e registro cancerogeni

L'Unione Europea e l'Italia non hanno ancora formalmente classificato la SLC fra gli agenti cancerogeni. A fronte di queste difficoltà le parti sociali hanno privilegiato un accordo per il contenimento delle esposizioni, affidandone la realizzazione, peraltro volontaria, alle aziende stesse ed il controllo ad un network europeo denominato NEPSI (European Network for Silica). Secondo tale accordo, è necessario un impegno serrato da parte di tutti i soggetti coinvolti sul tema della prevenzione, contro il rischio silicosi, impegno che risulterà efficace nel ridurre anche il rischio cancerogeno ad essa correlato.

Nessuno oggi mette in dubbio che, almeno quando l'esposizione a SLC è tale da comportare un rischio di silicosi, è presente anche il rischio di cancro né sarebbe possibile ignorare la classificazione IARC della SLC come cancerogena, valutazione concorde con quelle del NIOSH, dell'ACGIH e di altri enti ed istituti di ricerca ed approfondimento. Il medico competente non può ignorare queste informazioni nell'onorare il suo obbligo di informare compiutamente i lavoratori sui rischi professionali, nel rispetto della norma e del codice ICOH per la salvaguardia della loro salute ed è anche tenuto a informare il datore di lavoro dei rischi, anche cancerogeni, legati all'esposizione a silice e di conseguenza a promuovere le misure di prevenzione appropriate e gli adeguati protocolli di sorveglianza sanitaria, d'informazione e di formazione dei lavoratori.

Il datore di lavoro potrebbe non condividere l'applicazione di misure specifiche per gli agenti cancerogeni, non considerando la silice classificata nella normativa di riferimento e, in conseguenza, ritenersi esonerato dagli obblighi specifici, come l'istituzione del registro degli esposti. In considerazione dei diversi orientamenti su questo tema, anche fra gli stessi operatori dell'area dei Servizi della Prevenzione, è essenziale che, indipendentemente dalla presenza del registro, il datore di lavoro adotti tutte le misure idonee alla prevenzione del rischio da SLC indicate e suggerite anche dal medico competente, perché risultano in buona sostanza protettive anche nei confronti del rischio cancerogeno.

In ogni caso le aziende e i medici competenti sono tenuti, ai sensi dell'art. 160 del DPR 1124/65, a istituire e conservare l'elenco nominativo degli esposti a SLC soggetti allo specifico protocollo sanitario.

Bibliografia

- ACGIH - *Silica, Crystalline: α -Quartz and Cristobalite: TLV[®] Chemical Substances 7th Edition Documentation, Publication # 7DOC-743 (2006)*
- American Thoracic Society (ATS) - *Adverse effects of crystalline silica exposure. Am J Respir Crit Care Med* 1997;155:761-765
- AA.VV. - *Sorveglianza sanitaria ed accertamenti diagnostici sugli esposti a silice, in LINEE GUIDA NELL'ESPOSIZIONE A SILICE LIBERA CRISTALLINA a cura di Regione Toscana, Lavoro e Salute, Network Italiano Silice, Coordinamento Regioni-ISPESL-ISS-INAIL, Ed. Regione Toscana, Dicembre 2005*
- Buchanan D, Miller BG, Soutar CA - *Quantitative relations exposure to respirable quartz and risk of silicosis Occup Environ Med* 2003; 60:159-164
- CDC - Centers for Disease Control, DHHS(NIOSH) - *Silicosis in sandblasters – Publication Number 2002-105 (June 2002)*
- Cherry NM e Al. - *Crystalline silica and risk of lung cancer in the potteries Occup Environ Med* 1998; 55:779-785
- Ghahramani N. - *Silica Nephropathy. IJOEM (www.tkeijoem.com)* 2010; 1,3:108-115
- Hnido E, Sluis-Cremer GK e Al. - *Risk of silicosis in a cohort of white south-african gold miners. Am J Ind Med* 1993a;24:447-457
- Hnido E, Murray J e Al. - *Correlation between radiological and pathological diagnosis of silicosis: an autopsy population based study. Am J Ind Med* 1993b;24,4:427-45
- IARC - *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. A Review of Human Carcinogens. Part C: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. Volume 100C, Lyon 2009*
- ICRP Publication 60 - *Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Annals of the ICRP* 1991; 21,1-3 (edizione italiana a cura di ENEA DISP)
- Innocenti A, Quercia A, Roscelli F. - *Appunti di spirometria per la sorveglianza sanitaria dei lavoratori e dei fumatori. Seconda edizione a cura delle AUSL di Viterbo, Pistoia, e Parma. Viterbo 2011*
- International Labour Office, Occupational Safety and Health Series - No. 22 - *Guidelines for the Use of the ILO International Classification of Radiographs of Pneumoconioses. Revised Edition 2011 – Geneva 2011*
- Kusaka Y, Hering KG, Parker JE. - *International classification of HRCT for occupational and environmental respiratory disease. Springer editore, 2005*
- Manzari G. e Al. - *Controllo di qualità tecnica sui radiogrammi del torace effettuati per la sorveglianza sanitaria dei lavoratori esposti al rischio dai pneumoconiosi: proposta di un metodo di screening qualitativo. Med Lav* 2003; 2: 242-249
- Mirabelli D. - *Stima del numero di lavoratori esposti a cancerogeni in Italia, nel contesto dello studio europeo CAREX. Epidemiologia e Prevenzione* 1999; 23: 346-59
- NIOSH - *Guideline: Application of Digital Radiography for the Detection and Classification of Pneumoconiosis. Draft – For review and comment only – January 4, 2011*
- NIOSH - *Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica - DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES - Centers for Disease Control and Prevention - National Institute for Occupational Safety and Health April 2002*

- Otsuki T, Hayashi H, Nishimura Y, Hyodo F, Maeda M, Kumagai N, Miura Y, Kusaka M, Uragami K. - *Dysregulation of autoimmunity caused by silica exposure and alteration of Fas-mediated apoptosis in T lymphocytes derived from silicosis patients. Int J Immunopathol Pharmacol* 2011; 24 (1 suppl):1S-16S
- Parks CG, Conrad K, Cooper GS, - *Occupational exposure to crystalline silica and autoimmune disease. Env Health Persp* 1999; 197, suppl. 5:793-802
- Picano E. - *Rischio-beneficio nella diagnostica per immagini: impatto dell'utilizzo di radiazioni ionizzanti G Ital Cardiol* 2008;9,12:808-814
- Iolatto G, Pira E. The opinion of the Italian Society of Occupational Medicine and Industrial Hygiene (SIMLII) on silica-exposure and lung cancer risk. *Med Lav* 2011;102,4:336-342
- Rafnsson V, Ingimarsson O, Hjalmarsson I, Gunnarsdottir H. Association between exposure to crystalline silica and risk of sarcoidosis. *Occup Environ Med* 1998;55:657-660
- Rapiti E, Sperati A, Miceli M, Forastiere F, Di Lallo D, Goldsmith DF, End-stage renal disease among silica exposed ceramic workers. *Occup Environ Med* 1999;56:559-561
- SCOEL - Recommendation from Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) for Silica, Crystalline (respirable dust) SCOEL SUM Doc 94-final on respirable crystalline silica (June 2003)
- Steenland K, Sanderson W, Calvert GM. Kidney disease and arthritis in a cohort study of workers exposed to silica. *Epidemiology* 2001;12,4:405-12
- Teixeira Moreira Almeida M do S. Scleroderma lung disease – Other lung complications in systemic sclerosis. *Rheumatology*, 2012 (on line)
- Tramma S, Storey E, Weissman D. Lung cancer screening in the occupational setting – an update. CDC 24/7 NIOSH Science Blog
- UNI EN 689, Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione

Capitolo 4

LA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DELLE FASI DI LAVORAZIONE DI MATERIALI CONTENENTI SILICE LIBERA CRISTALLINA IN COMPARTI PRODUTTIVI ITALIANI

NETWORK ITALIANO SILICE

GRUPPO RICERCA

COORDINATORE:

Francesco Di Benedetto

Stesura e redazione del documento a cura di:

Francesco Di Benedetto¹

Bice Fubini²,

Elena Gazzano³,

Dario Ghigo³

Massimo Innocenti⁴

Luca Pardi⁵

Manuela Polimeni³

Maurizio Romanelli¹

Maura Tomatis²

¹ Dipartimento Scienza della Terra Università di Firenze

² Dip. Chimica e Centro Interdipartimentale "G. Scansetti" per lo Studio degli Amianti e di Altri Particolati Nocivi, Università di Torino

³ Dip. Oncologia e Centro Interdipartimentale "G. Scansetti" per lo Studio degli Amianti e di Altri Particolati Nocivi, Università di Torino

⁴ Dipartimento di Chimica Università di Firenze

⁵ IPCF CNR

SOMMARIO

- 1. Premessa**
- 2. Lo studio**
- 3. I risultati dello studio**
 - 3.1 Produzione di manufatti ceramici**
 - 3.2 Oreficeria**
 - 3.3 Fonderia**
 - 3.4 Produzione di laterizi in cotto e macinazione degli inerti**
 - 3.5 Materiali lapidei**
 - 3.6 Indagini preliminari sulla pietra sintetica**

- 4. Conclusioni**

Bibliografia

Appendice A - I radicali della slc

Appendice B1 - Attività del fe contenuto nel quarzo

Appendice B2 - Contaminazione di fe metallico nelle materie prime contenenti slc

1. Premessa

La silicosi è una malattia legata all'inalazione di silice cristallina nota sin dall'antichità, tanto che se ne trova menzione già negli scritti di Ippocrate nel 400 a.C. Negli ultimi decenni numerosi studi hanno mostrato che l'esposizione alla silice cristallina può causare, oltre alla silicosi, anche severe patologie autoimmuni e talvolta cancro polmonare (IARC, 1997; 2012).

L'esposizione si riscontra principalmente in ambito professionale, ma lo sviluppo delle malattie non si osserva in tutte le circostanze. La patogenicità della silice cristallina è estremamente variabile ed è connessa alle caratteristiche chimico-fisiche e morfologiche della polvere, a loro volta determinate dall'origine della polvere stessa, dalle tecniche di lavorazione, dalla presenza di contaminanti (IARC, 1997). Alcuni studi, ad esempio, hanno evidenziato che il quarzo miscelato con polvere di carbone provoca meno lesioni fibrotiche nei ratti rispetto al quarzo puro (Le Bouffant et al., 1982; Martin et al., 1972), è meno reattivo nella generazione di radicali liberi ed è meno citotossico nei confronti di cellule polmonari di topo (Ghiazza et al., 2013) o che la presenza di alluminio può drasticamente ridurre gli effetti pro-infiammatori del quarzo (Brown et al., 1990).

Di contro altri studi hanno mostrato che la contaminazione del quarzo con tracce di ferro ne accresce la capacità di provocare infiammazione polmonare acuta nei ratti (Ghio et al., 1992) e la reattività nel generare radicali liberi (Fubini e Hubbard, 2003). La macinazione del quarzo ne aumenta la capacità di indurre la formazione di specie reattive dell'ossigeno sia in test "cell-free" (Fenoglio et al., 2001; Shi et al., 1988) che in colture cellulari (Dalal et al., 1990; Vallaythan et al., 1999) e gli effetti infiammatori e fibrogenici in animali da laboratorio (Shoemaker et al., 1995; Vallaythan et al., 1995). Infine, i trattamenti termici, se da un lato possono favorire la formazione di cristobalite, un polimorfo della silice stabile ad alte temperature e classificato in classe 1 (cancerogeni per gli esseri umani) dalla IARC, dall'altro riducono progressivamente la quantità di radicali di superficie, favorendo una diminuzione della citotossicità (Fubini et al., 1999) e del potere trasformante (Elias et al., 2000).

Sebbene i fattori che rendono una polvere di silice più o meno patogena debbano ancora essere definiti esattamente, così come i meccanismi molecolari alla base della patogenicità, da questi studi emerge come il solo dato cristallografico e il relativo contenuto di silice libera cristallina (SLC) in un campione di polvere non sia sufficiente per stimare l'entità del rischio associato alla sua inalazione.

Durante i vari processi lavorativi, il quarzo, la forma di silice cristallina più largamente diffusa in natura, può essere sottoposto a macinazione o riscaldamento ed essere miscelato con altri minerali. Pertanto, è ragionevole pensare che polveri che provengono da diversi ambienti di lavoro differiscano tra di loro e da molti dei campioni di quarzo standard correntemente utilizzati negli studi di tossicità. Tuttavia, a oggi, sono disponibili solo pochi dati sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla potenziale tossicità delle polveri originate durante le varie lavorazioni (Clouter et al., 2001; Nij et al., 2002 e 2002; Attik et al., 2008; Creutzenberg et al., 2009; Neghab et al., 2009; Ziemann et al., 2009).

Sulla base di queste considerazioni è stato avviato, nel 2009, un vasto progetto di ricerca che si inserisce in altri già attivati dalla Regione Toscana, in coerenza con gli obiettivi generali del *piano sanitario regionale sulla prevenzione e tutela della salute dei lavoratori*, con lo scopo di fornire elementi più puntuali per la gestione del rischio di esposizione alla SLC e di migliorare le conoscenze sui meccanismi di patogenicità.

All'interno di questo progetto sono stati esaminati campioni di polveri, contenenti SLC provenienti da differenti realtà lavorative italiane con lo scopo sia di studiare alcune delle proprietà chimico-fisiche che possono modularne la tossicità⁵² sia di valutare la tossicità nei confronti di cellule polmonari, specificatamente dei macrofagi alveolari. I macrofagi costituiscono una delle principali difese dell'organismo contro gli agenti estranei. Nei polmoni si trovano a livello degli alveoli ed hanno il compito di fagocitare, ossia internalizzare, le particelle inalate favorendone l'eliminazione. In seguito alla fagocitosi le particelle sono intrappolate all'interno di uno specifico compartimento cellulare (il lisosoma) dove le condizioni di basso pH e la presenza di enzimi proteolitici dovrebbero consentire la degradazione, come avviene quando vengono fagocitati i microrganismi. Questo, purtroppo non succede con le particelle inorganiche e il fallimento risultante può portare alla rottura del lisosoma con fuoriuscita del suo contenuto e conseguenti effetti tossici sul macrofago. La morte del macrofago comporta la riduzione dell'efficienza di eliminazione delle particelle dal polmone. Inoltre il macrofago risponde all'internalizzazione delle particelle di silice con la produzione di specie reattive dell'ossigeno (dette ROS che comprendono H_2O_2 , il radicale ossidrilico $\bullet OH$, il superossido) e dell'azoto (RNS). Queste ultime originano dal monossido di azoto (NO), un radicale libero a emivita molto breve in grado di mediare funzioni sia fisiologiche che patologiche. ROS e RNS possono danneggiare non solo il macrofago ma anche il circostante tessuto polmonare perché capaci di reagire con diverse macromolecole quali lipidi, proteine, DNA ecc.. Inoltre, lo stress ossidativo, che si genera quando si crea uno squilibrio tra la quantità di specie ossidanti prodotte e la capacità delle difese antiossidanti delle cellule di neutralizzarle, si traduce in una cascata di risposte cellulari che portano all'insorgenza di stati infiammatori. Questi ultimi, se protratti per lungo tempo, possono essere responsabili dell'insorgenza di altre patologie.

La produzione di specie radicaliche può avvenire non soltanto in seguito all'internalizzazione delle particelle da parte delle cellule (in questo caso si parla di *cell-derived free radicals*) ma anche per azione di siti attivi presenti sulla superficie delle particelle stesse (*particle-derived free radicals*) in maniera indipendente dai processi di internalizzazione. La capacità delle particelle di catalizzare la produzione di radicali liberi è legata alla presenza sia di radicali di superficie, che si generano in seguito a frattura delle particelle, sia di ioni di metalli di transizione redox attivi, in particolare del ferro. Ioni ferro a basso grado di coordinazione, ossia poco legati alla superficie, possono inoltre essere rilasciati nel mezzo circostante e costituiscono il ferro biodisponibile.

Benché l'insieme degli eventi che si possono verificare in seguito all'inalazione di particelle di silice cristallina sia molto più complesso di quanto descritto sopra, già da questo breve quadro emerge l'importanza della tossicità iniziale verso i macrofagi e della produzione di specie radicaliche nello sviluppo di malattie legate alla silice (Hamilton et al., 2008).

Va, tuttavia, tenuto conto che anche alcune altre caratteristiche chimico-fisiche delle polveri (Fubini et al., 1998), quali ad es. la morfologia, le dimensioni, l'estensione della superficie possono incidere sulla potenziale patogenicità. (Tabella 1).

⁵² Ci si riferisce alle caratteristiche della superficie in quanto è proprio questa parte della particella ad entrare in contatto con fluidi sia extra che intracellulari e ad interagire con le cellule.

2. Lo studio

Sulla base di queste conoscenze il Centro Interdipartimentale “G. Scansetti” per lo Studio degli Amianti e di Altri Particolati Nocivi dell'Università di Torino⁵³ ha applicato sui vari campioni un protocollo di analisi che prevede:

- ✓ lo studio di alcune caratteristiche chimico-fisiche (dimensioni, morfologia, composizione, area superficiale);
- ✓ la valutazione della reattività di superficie (capacità di catalizzare la formazione di radicali liberi in soluzione in assenza di cellule e di rilasciare ioni di metalli di transizione);
- ✓ la valutazione della tossicità (citotossicità, produzione di ROS e di NO) su macrofagi alveolari dei ratti (MH-S).

Nel caso dei test mirati a valutare la reattività di superficie, per ogni campione è stata valutata la capacità di catalizzare la formazione di due tipi di radicali: $\bullet\text{OH}$ generati in presenza di H_2O_2 (con l'obiettivo di mimare il contatto della particella con i fluidi lisosomiali) e radicali centrati al carbonio ($\text{CO}_2\bullet$) originati dalla rottura omolitica di legami C-H in molecole organiche. Quest'ultimo è un evento che si può verificare su molecole di complessità differente come peptidi, proteine, lipidi ecc. anche prima dell'internalizzazione da parte delle cellule, come nel caso di particelle appena inalate in seguito al contatto con i componenti del liquido bronco-alveolare. La capacità di generare radicali $\text{CO}_2\bullet$ è stata altresì esaminata in presenza di acido ascorbico (AA), un antiossidante che si trova nei fluidi intra ed extracellulari e che può agire anche come agente riducente su ioni di metalli di transizione. La Tabella 1 riassume le proprietà studiate sui diversi campioni, le principali implicazioni per la tossicità e le tecniche usate.

I campioni esaminati provengono da comparti lavorativi di due diverse tipologie:

- a) quelli in cui il quarzo, più o meno puro, viene usato come materiale di partenza per la preparazione di impasti impiegati in varie lavorazioni (ad esempio: ceramiche sanitarie) o utilizzati per la preparazione di stampi (oreficeria, fonderia);
- b) quelli in cui il quarzo è presente come componente di un materiale estratto e lavorato (comparti estrattivi, di macinazione degli inerti, di produzione di laterizi).

Per i comparti ceramici, fonderia e di produzione dei laterizi è stato possibile esaminare sia un materiale di partenza che una polvere proveniente dagli ultimi stadi della lavorazione. Molti di questi campioni sono stati già oggetto di un precedente studio sperimentale (Capacci et al., 2010).

Le caratteristiche e la reattività di ciascuno di questi campioni sono state paragonate con quelle di un quarzo commerciale (il quarzo Min-U-Sil), altamente fibrogenico, utilizzato da molti anni e in molti laboratori come campione di riferimento (Verma et al, 2001).

Inoltre, sui campioni del comparto delle ceramiche artistiche e delle fonderie per la seconda fusione della ghisa, sono state eseguite presso l'Università degli Studi di Firenze⁵⁴, alcune indagini di maggior dettaglio.

L'attività è stata finalizzata alla determinazione di eventuali variazioni chimiche o chimico-fisiche intercorse a carico della SLC durante i processi lavorativi che la coinvolgono,

⁵³ La ricerca è stata condotta dai Dipartimenti di Chimica e di Oncologia.

⁵⁴ Lo studio è stato condotto dai Dipartimenti di Scienze della Terra e di Chimica

nell'ipotesi di contribuire a comprendere se a tali variazioni corrisponda anche una variabilità del suo effetto patogeno. Tale ricerca ha coinvolto materiali massivi, e materiali aerodispersi. Questi ultimi, data la difficoltà intrinseca dello studio di aliquote molto ridotte e meno facilmente riferibili ad un singolo evento nel processo produttivo, sono stati studiati per confronto con i materiali massivi.

PROPRIETÀ STUDIATE	IMPLICAZIONI PER LA TOSSICITÀ		TECNICHE DI ANALISI
CARATTERI CHIMICO-FISICI	<i>Cristallinità</i>	Solo le silici cristalline sono fibrogeniche. La fibrogenicità varia da un polimorfo all'altro. Cristobalite e quarzo sono classificati come cancerogeni dalla IARC (classe 1)	Diffrazione a raggi X (XRD), microscopia ottica a contrasto di fase
	<i>Morfologia</i>	Particelle con spigoli acuti e bordi irregolari sono più patogene di particelle con bordi regolari e smussati	Microscopia elettronica a scansione (SEM)
	<i>Dimensioni</i>	Solo particelle più piccole (diametro < 5 µm) riescono a raggiungere gli alveoli polmonari	SEM, analisi automatica di immagine
	<i>Area superficiale</i>	A parità di numero e tipologia di siti attivi, le particelle con area superficiale più elevata sono più reattive	Adsorbimento sulla polvere di N ₂ o Kr a 77 K (metodo BET)
REATTIVITÀ DI SUPERFICIE	<i>Rilascio di radicali</i>	I radicali liberi sono specie molto reattive in grado di reagire con varie molecole presenti nell'ambiente cellulare (lipidi, proteine, DNA ecc.) danneggiandole	Spin trapping/ spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR)
	<i>Presenza di ferro biodisponibile</i>	Ioni ferro, legati solo debolmente alla superficie, possono fungere da siti attivi per la generazione di radicali liberi. Possono, inoltre, essere rilasciati nei fluidi con cui la particella entra in contatto	Analisi colorimetrica del surnatante ottenuto dalla incubazione delle particelle in una soluzione contenente un chelante del ferro
EFFETTI CELLULARI	<i>Citotossicità</i>	È il danno che può subire una cellula. Si può misurare in diversi modi, uno di questi si basa sulla valutazione indiretta del danno alla membrana cellulare che può portare da una semplice alterazione della permeabilità alla morte della cellula	Misura del rilascio dell'enzima lattico deidrogenasi (LDH) nel mezzo extracellulare, in seguito al danno della membrana cellulare
	<i>Rilascio di ROS</i>	I ROS sono specie ossidanti prodotte dal macrofago in risposta alla fagocitosi di uno xenobiotico. Elevati livelli di ROS possono provocare danno cellulare	Determinazione fluorimetrica della quantità di una molecola sonda (diclorofluoresceina diacetato) ossidata dai ROS
	<i>Rilascio di NO</i>	NO è un mediatore dell'infiammazione, agisce da messaggero intracellulare e può diffondere direttamente attraverso la membrana plasmatica. Nei macrofagi, ha un ruolo importante nella risposta immunitaria aspecifica. La specie NO è citotossica e può reagire con il superossido per dare una specie molto reattiva, il perossinitrito che se prodotto in quantità elevate può portare a danno cellulare.	Misura del nitrito, un derivato stabile della specie NO.

Tabella 1 - Protocollo di analisi applicato

Gli obiettivi specifici dell'indagine multianalitica e spettroscopica condotta nell'arco di quasi 8 anni (dal 2007 ad oggi) hanno riguardato sia la speciazione radicalica associata ai materiali (ed in particolar modo alla SLC) sia quella relativa al Fe, in quanto:

1. le caratteristiche delle specie radicaliche inorganiche della SLC, o comunque associate alla sua presenza, costituiscono *markers* di lavorazioni capaci di indurre variazioni profonde nelle proprietà chimico-fisiche e nella reattività del materiale. Tali specie radicaliche sono caratterizzate da un lungo tempo di vita e risultano molto efficaci nel segnalare quali lavorazioni inducono i maggiori cambiamenti nel materiale (Romanelli et al., 2012);
2. lo ione Fe, d'altra parte, può operare come modulatore della tossicità della silice, con un complicato bilancio di azioni catalitiche e inibitrici (Ghiazza et al., 2011). Una specie considerata preminente in tali azioni è costituita dagli ioni Fe collocati alla superficie della SLC e caratterizzati da una prima *shell* di coordinazione incompleta che determina una particolare reattività del Fe.

La scelta dei campioni provenienti dalla lavorazione delle ceramiche artistiche e dalla produzione della ghisa è dettata dalla particolare rilevanza, dal punto di vista scientifico o da quello di igiene industriale, di questi due comparti.

Le fonderie di seconda fusione con formatura in terra sono fra i comparti nei quali è tradizionalmente noto il rischio di esposizione a silice legato all'uso di grandi quantità di terre di fonderia e alla lavorazione di materiali refrattari utilizzati nei forni, e dove studi clinici ed epidemiologici hanno testimoniato la presenza di silicosi. Dagli anni '80 si è rapidamente ridotto il numero di nuovi casi di silicosi, almeno nei paesi di prima industrializzazione, in modo coerente con la riduzione delle esposizioni a silice (Landrigan 1986). Mentre il rischio di silicosi rimane ancora elevato in molti paesi di più recente sviluppo industriale (Ehrlich 1988, Rees 1994, Gomes 2001, Zhang 2010), l'attenzione si è rivolta anche al rischio cancerogeno, rappresentato, in questo comparto, non solo dalla silice, ma anche da altri cancerogeni, quali formaldeide (che si libera durante i processi di formatura a resina), fumi metallici, prodotti organici della combustione ed amianto. I risultati complessivi di questi studi hanno evidenziato un aumento del rischio di tumore del polmone e la IARC, nel 1987 (IARC 1989), ha espresso un giudizio di cancerogenicità certa per l'uomo (gruppo 1) per la lavorazione di fusione di ferro ed acciaio. Studi epidemiologici successivi hanno ulteriormente confermato il giudizio (Sorhan 1989, Hansen 1997, Barbieri 2005, Hoshuyama 2006, Westberg 2013) e hanno indagato, con risultati contrastanti, l'esposizione a silice e la silicosi come specifici fattori di rischio per il cancro polmonare in lavoratori delle fonderie. Lo studio danese di Sherson mostra un lieve eccesso di rischio per il tumore del polmone nei lavoratori affetti da silicosi rispetto ai non silicotici, mentre nello studio di Sorhan non emerge associazione; Hoshuyama rileva il possibile ruolo confondente dell'esposizione a IPA e ne prospetta un effetto sinergico con le polveri contenenti silice, asbesto e ferro; Westberg conferma l'eccesso di rischio per cancro del polmone ma, utilizzando la ricostruzione delle esposizioni fatta da Andersson (2012), ($TWA = 0,0018 \text{ mg/m}^3 \div 4,9 \text{ mg/m}^3$; valore medio = $0,083 \text{ mg/m}^3$), non rileva una significativa correlazione dose-risposta con l'esposizione cumulativa a quarzo.

Molte variabili emergono dalla ricostruzione delle esposizioni condotta nei diversi studi (Landrigan 1986, Rees 1994, Rosenman 1996, Andersson 2012), fra cui differenze d'esposizione fra medesime attività lavorative condotte in paesi di più o meno recente sviluppo industriale, maggior rischio d'esposizione per i lavoratori di colore a parità di azienda e il ridursi delle esposizioni nei paesi industrializzati, soprattutto nell'ultima decade dello scorso secolo, fino a raggiungere le condizioni attuali verso la fine del secolo.

Osservazioni condotte in Italia in varie aziende, comprese le stesse da cui provengono i campioni esaminati nella presente ricerca, hanno confermato che le operazioni a particolare rischio di esposizione a polveri silicee sono la formatura (riempimento e costipamento staffe), la fabbricazione di anime (riempimento della cassa anima, finitura dell'anima formata, pulizia della placca) e la distaffatura/sterratura (primaria dalla griglia vibrante e durante la sterratura residua nelle cavità).

L'analisi complessiva dei risultati del monitoraggio ambientale mostra che la frazione respirabile delle polveri è generalmente inferiore al 50% del TLV-TWA mentre la silice supera frequentemente il valore di $0,05 \text{ mg/m}^3$ proposto dallo SCOEL come TLV europeo, eccedendo raramente il valore di $0,1 \text{ mg/m}^3$.

La diffusa presenza di gravi silicosi e silico tubercolosi fra i lavoratori addetti alla produzione di ceramica ha costituito una piaga nota da tempo (Quintance 1934, Meiklejohn 1949). Negli anni le condizioni di lavoro sono radicalmente cambiate con sostanziale riduzione dell'esposizione media, ma il rischio è rimasto in particolari fasi di lavoro e mansioni, in tutti i diversi comparti di produzione di manufatti ceramici (piastrelle, sanitari, ceramica artistica). Secondo il CDC, nel periodo 1985-1999 negli Stati Uniti, il settore delle manifatture ceramiche era fra quelli a maggior rischio di mortalità per silicosi, con n. 30 decessi attesi.

Alla sostanziale riduzione dei quadri di silicosi più avanzati, si è accompagnata la comparsa di casi più sfumati, a più lunga latenza, asintomatici, più difficili da diagnosticare, se non ricercati con corretta metodica radiografica; l'interesse si è, inoltre, concentrato sulla possibilità di effetti cancerogeni nei lavoratori di questi comparti, in particolare se affetti da silicosi. In Italia, studi condotti in aziende di produzione di sanitari hanno confermato l'aumento di rischio di cancro al polmone fra lavoratori esposti a silice, molti dei quali silicotici, rispetto ai non esposti (Forastiere 1986).

Anche in questo settore, le più recenti osservazioni pubblicate riguardano paesi dove un più recente e tumultuoso sviluppo industriale si accompagna ad un buon livello scientifico epidemiologico, condizioni che si trovano, in particolare, in Cina (Yang 2006, Zhang 2010, Sun 2011). Qui le esposizioni alla silice sono tutt'oggi di intensità consistente e lunga durata: Sun, ad esempio, calcola un'esposizione media di lungo termine di $0,27 \text{ mg/m}^3$, per una durata media di 27,8 anni ed esposizione cumulativa media $7,32 \text{ mg/m}^3/\text{anno}$, con un incremento, secondo Zhang (2010) di oltre 4 volte il rischio di silicosi per ogni $\text{mg/m}^3/\text{anno}$ di esposizione cumulativa.

3. I Risultati dello studio

Qui di seguito sono riassunti alcuni dei risultati più rilevanti ottenuti per ciascun comparto. Per i comparti della ceramica artistica e delle fonderie di seconda fusione della ghisa sono descritti in breve i risultati più significativi relativi alla speciazione radicalica ed alla speciazione del ferro.

Infine, si citano brevemente i risultati preliminari relativi al comparto della lavorazione della pietra sintetica, attualmente fra quelli di maggior interesse a causa delle ripetute segnalazioni di casi di silicosi a rapida progressione, identificati in Italia, Spagna ed Israele.

3.1 Produzione di manufatti ceramici

L'industria ceramica comprende diversi settori che includono la produzione di piastrelle, ceramiche artistiche e vasellame, articoli sanitari. Per ciascuno di questi settori sono stati esaminati un campione di quarzo, usato come materia prima per la preparazione degli impasti, ed una polvere rilasciata durante il processo di finitura del prodotto o dopo frantumazione dei materiali di scarto (Tabella 2).

Proprietà chimico fisiche.

Il quarzo usato nelle varie lavorazioni è generalmente un quarzo puro contenente piccole quantità di Al (0,6-2,4% Al_2O_3) e qualche impurezza di ferro (0,1-0,2% FeO). Fa eccezione il materiale usato per la preparazione delle piastrelle, una sabbia feldspatica, che contiene quantità rilevanti (circa il 40%) di altre fasi e presenta il maggior contenuto sia di Fe che di Al.

Le polveri generate alla fine del ciclo di produzione hanno un contenuto limitato di quarzo (generalmente inferiore al 25%), ma tutte contengono elevate quantità di alluminio (17-51% Al_2O_3) e piccole quantità di ferro (0,2-1,5% FeO).

Quasi tutti i campioni di materie prime sono costituiti da particelle con la morfologia tipica del quarzo macinato, cioè forma irregolare e spigoli acuti. Fa eccezione la sabbia feldspatica, per cui queste particelle sono in numero inferiore rispetto agli altri campioni, in accordo con la presenza di feldspato.

La distribuzione dimensionale delle particelle, il diametro medio, e l'area superficiale dei vari campioni di quarzo sono molto simili. Ad eccezione della sabbia feldspatica che è piuttosto grossolana, tutti contengono più dell'80% di particelle di diametro inferiore a $5\ \mu\text{m}$ e hanno bassa area superficiale (tra 1 e $4\ \text{m}^2/\text{g}$). Poiché solo la frazione fine può avere un interesse per la tossicità, il campione di sabbia è stato sottoposto ad un processo di sedimentazione, che ha consentito di isolare la frazione contenente le particelle più piccole. La frazione fine costituisce circa il 20% del totale ed è stata usata per gli studi successivi.

Nel caso delle polveri raccolte nelle fasi finali della lavorazione, la superficie specifica è più elevata e varia tra $7\text{-}13\ \text{m}^2/\text{g}$ con l'eccezione della polvere del comparto sanitari (*chamotte* vetrosa), che mostra un'area superficiale molto bassa ($1\ \text{m}^2/\text{g}$). Tutti i campioni rivelano inoltre una morfologia eterogenea e contengono grandi quantità di particelle con superficie liscia e bordi arrotondati, coerentemente con il basso contenuto di particelle di quarzo.

Reattività di superficie.

Tutti i materiali esaminati sono capaci di catalizzare la generazione di radicali liberi in test senza cellule. Nel complesso i campioni del comparto piastrelle, ed in particolare la frazione fine della sabbia feldspatica, sono più reattivi dei campioni degli altri comparti, per i quali la quantità di radicali rilasciata risulta sempre inferiore a quella generata da una uguale quantità in massa del quarzo di riferimento.

Questo comportamento è particolarmente evidente per il rilascio di radicali centrati al carbonio. Da notare che la capacità di generare questo tipo di radicali dipende, per le polveri raccolte durante il ciclo produttivo, dalla presenza nel mezzo di reazione di un agente riducente, in assenza del quale la reattività è nulla. L'acido ascorbico riduce il Fe^{3+} a Fe^{2+} che è particolarmente attivo nel catalizzare la rottura omolitica dei legami C-H, come dimostrato sugli amianti (Martra et al. 2003; Turci et al., 2010). Al contrario di quanto accade per le polveri complesse, per i quarzi non sono state osservate modificazioni nella capacità di catalizzare la formazione di radicali centrati al carbonio in presenza di agenti riducenti. Sempre per i quarzi è interessante notare una certa variabilità nel rilascio di radicali IOH quando il test è effettuato a parità di massa, ma, qualora si tenga conto dell'area specifica, il comportamento di tutti i quarzi appare molto simile, ad indicare che la minore reattività osservata per alcuni di essi è dovuta alla minore superficie esposta.

Effetti sui macrofagi.

I test cellulari hanno mostrato che, a parità di massa, tutti i campioni di quarzo e tutte le polveri alla fine del ciclo lavorativo, ad eccezione della chamotte del comparto sanitari, sono citotossici e in grado di provocare uno stress ossidativo nei macrofagi. Tra i vari campioni, la sabbia feldspatica mostra la tossicità più elevata con effetti molto simili a quelli scatenati dal quarzo di riferimento. Per gli altri campioni si osserva una notevole variabilità. I quarzi dei comparti di produzione delle ceramiche artistiche, ad esempio, inducono una produzione di ROS simile a quella del quarzo di riferimento, ma non sono in grado di stimolare la produzione di NO. Il quarzo proveniente dal comparto sanitari, invece, è attivo sia nel provocare un incremento dei livelli intracellulari di ROS che di NO, ma in misura sensibilmente inferiore rispetto al quarzo di riferimento. La bassa reattività nell'indurre effetti cellulari è probabilmente da ricercarsi nella minore area superficiale del quarzo in questione poiché, se il paragone è effettuato non più a parità di massa ma a parità di superficie esposta, gli effetti si equivalgono.

Le polveri prelevate durante il ciclo produttivo sono meno attive del quarzo di riferimento nel provocare le varie risposte cellulari. Se paragonate al quarzo usato nella loro preparazione, però, si notano alcune differenze tra i vari settori lavorativi. Mentre i prodotti di scarto derivanti dalla macinazione delle piastrelle (rifiuti) e la chamotte sono significativamente meno attivi del corrispondente quarzo, le miscele raccolte all'uscita della filtropressa nel ciclo di produzione delle ceramiche artistiche e di quelle artigianali provocano effetti molto simili, a parità di massa, a quelli indotti dal corrispondente quarzo puro.

In questo comparto, la speciazione radicalica del quarzo ad apertura di sacco è conforme a quanto riscontrato nella totalità delle materie prime contenenti SLC (Capacci et al., 2010; Romanelli et al., 2012), ed è costituita prevalentemente da h_{Al} (specie radicaliche a lungo tempo di vita per le quali si può fare riferimento all'Appendice A). Durante le operazioni considerate, cioè miscelazione ad umido e filtropressatura, intervengono importanti modifiche della speciazione radicalica (Romanelli et al., 2014):

- l'aggiunta di argille, in particolar modo caolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), latrici di specie radicaliche proprie, a seguito della quale la speciazione complessiva si modifica

come semplice somma algebrica delle popolazioni radicaliche delle singole materie prime, pesate per le quantità relative di SLC e argilla (generalmente dello stesso ordine di grandezza);

- una reattività tra le specie radicaliche originali o tra specie radicaliche ed altri agenti chimici, resi disponibili dal mezzo fluido della miscelazione e soprattutto dalla filtropressatura, che provoca la significativa soppressione di specie radicaliche, in particolar modo di quelle proprie della SLC (cioè di h_{Al}).

A seguito della lavorazione industriale, il semilavorato contenente SLC appare sostanzialmente impoverito in specie radicaliche e sostanzialmente differente dalla SLC prelevata dalle confezioni delle materie prime. Da quanto discusso emerge che l'esposizione a polveri liberatesi durante il caricamento delle materie prime e quella a valle della preparazione dei pani di semilavorato devono considerarsi profondamente differenti per natura e reattività.

Comparto	Campione	Ferro biodisponibile	Rilascio di radicali			Effetti cellulari		
			$\bullet OH$	$CO_2^{\bullet-}$ no AA	$CO_2^{\bullet-}$ con AA	Citotossicità	Rilascio di ROS	Rilascio di NO
PIASTRELLE	Sabbia feldspatica	-/+	++	-	++	++ (*20 µg)	++ (*40 µg)	+++ (*40 µg)
	Rifiuti	tracce	+++	-	-/+	+ (*80 µg)	+ (*80 µg)	++ (*80 µg)
SANITARI	Quarzo	-	+	-/+	-/+	+ (*20 µg)	+(*40 µg)	+ (*40 µg)
	Chamotte vetrosa	-/+	++	+	+	-	-	-
CERAMICHE ARTISTICHE	Quarzo	-	+	-/+	-/+	+ (*80 µg)	++ (*80 µg)	-
	Miscela cruda per porcellane all'uscita della filtropressa	tracce	+	-	+	+ (*80 µg)	+ (*100 µg)	-
CERAMICHE ARTIGIANALI	Quarzo	-/+	-/+	+	+	++ (*40 µg)	++ (*40 µg)	-
	Miscela cruda all'uscita del ciclo produttivo	tracce	+	-	+	++ (*40 µg)	++ (*80 µg)	+ (*80 µg)
Quarzo di riferimento		-/+	++	++	++	++ (*20 µg)	++ (*20 µg)	++ (*40 µg)

Tabella 2 - Reattività di superficie ed effetti cellulari indotti da campioni provenienti dal comparto di produzione dei materiali ceramici a confronto con il quarzo Min-U-Sil (quarzo di riferimento). Intensità degli effetti rilevati: – nulla; -/+ molto bassa; + bassa; ++ elevata; +++ molto elevata. *I valori inseriti in parentesi indicano la più bassa dose di campione in grado di generare una risposta nei macrofagi

Evoluzione delle specie radicaliche nei campioni provenienti dalla produzione delle ceramiche artistiche.

A seguito della lavorazione industriale, il semilavorato contenente SLC appare sostanzialmente impoverito in specie radicaliche e sostanzialmente differente dalla SLC prelevata dalle confezioni delle materie prime. Da quanto discusso emerge che l'esposizione a polveri liberatesi durante il caricamento delle materie prime e quella a valle della preparazione dei pani di semilavorato devono considerarsi profondamente differenti per natura e reattività.

3.2 Oreficeria

Proprietà chimico-fisiche.

Il campione proveniente dal settore oreficeria è una miscela contenente quarzo (circa 50%), cristobalite (circa 20%) e gesso e si presenta come una polvere fine ed omogenea con circa il 90% delle particelle di dimensioni respirabili. Le particelle hanno forme irregolari con spigoli acuti e bordi aguzzi. La superficie specifica è piuttosto bassa (1,6 m²/g).

Reattività di superficie.

Il campione contiene solo tracce di ferro biodisponibile ed è poco attivo nel rilascio di radicali. Nel caso dei radicali carbossile il rilascio non è modificato dalla presenza di agenti riducenti.

Effetti sui macrofagi.

Il campione non è citotossico, non causa produzione di NO né di ROS a nessuna delle dosi testate.

Campione	Ferro biodisponibile	Rilascio di radicali			Effetti cellulari		
		OH	CO ₂ ^{••} no AA	CO ₂ ^{••} con AA	Citotossicità	Rilascio di ROS	Rilascio di NO
Quarzo comparto orafo	-/+	-/+	-/+	-/+	-	-	-
Quarzo di riferimento	-/+	++	++	++	++ (*20 µg)	++ (*20 µg)	++ (*40 µg)

Tabella 3: reattività di superficie ed effetti cellulari indotti da un campione di quarzo usato nella produzione di stampi per gioielli a confronto con il quarzo Min-U-Sil (quarzo di riferimento). Intensità degli effetti rilevati: – nulla; -/+ molto bassa; + bassa; ++ elevata. *I valori inseriti in parentesi indicano la più bassa dose di campione in grado di generare una risposta nei macrofagi

3.3 Fonderia

Proprietà chimico-fisiche.

Nelle fonderie per la seconda fusione della ghisa, la SLC viene utilizzata sotto forma di sabbie molto grossolane, che vengono a stretto contatto con materiali carboniosi, prodotti durante il processo di colaggio della ghisa fusa. I campioni esaminati comprendono, perciò,

una sabbia di fusione ed un campione di polvere ottenuta dopo distaffatura (Tabella 4). Quest'ultima, oltre al quarzo, contiene altre fasi cristalline (grafite e piccole quantità di magnetite ed ematite) acquisite durante le varie fasi della lavorazione (Capacci et al., 2010).

Reattività di superficie.

Entrambi i campioni si presentano come polvere grossolana con un'elevata quantità di particelle di dimensioni non respirabili. La frazione di particelle fini nella sabbia è intorno al 20% e aumenta solo di poco nel campione recuperato dopo distaffatura. Per entrambi i campioni, l'area superficiale è molto bassa ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$). Le polveri hanno una morfologia molto simile con particelle di forma irregolare e una ridotta presenza di bordi netti e spigoli acuti.

La capacità di generare radicali liberi, per entrambi i campioni, è inferiore a quella del campione di riferimento. La sabbia è in grado di promuovere la formazione di radicali $\bullet\text{OH}$ ma questa capacità viene perduta a seguito della lavorazione, risultando la sabbia inattiva dopo la fase di distaffatura. La generazione di radicali $\text{CO}_2\bullet$ non è significativa se non in presenza di un agente riducente.

La diminuzione della capacità di generare radicali $\bullet\text{OH}$ potrebbe essere correlata alla presenza di fasi, quali grafite ed ematite, acquisite durante la lavorazione e depositatesi alla superficie che mascherano parte dei siti attivi di superficie.

Il campione di sabbia è abbastanza puro e contiene solo tracce di ferro che non vengono però rilasciate in soluzione in presenza di agenti chelanti. Ferro biodisponibile è invece presente nel campione ottenuto dopo distaffatura, sia in forma ridotta che ossidata in quantità paragonabili.

Effetti sui macrofagi.

La sabbia dopo distaffatura non induce alcuna risposta cellulare, non è citotossica, non stimola la produzione di NO, né di ROS, neppure a dosi elevate.

Campione	Ferro biodisponibile	Rilascio di radicali			Effetti cellulari		
		$\bullet\text{OH}$	$\text{CO}_2\bullet$ no AA	$\text{CO}_2\bullet$ con AA	Citotossicità	Rilascio di ROS	Rilascio di NO
Sabbia di fusione	-	+	-	-/+	nd	nd	nd
Polvere dopo distaffatura	+++	-	-	+	-	-	-
Quarzo di riferimento	-/+	++	++	++	++ (*20 µg)	++ (*20 µg)	++ (*40 µg)

Tabella 4: reattività di superficie ed effetti cellulari indotti da campioni provenienti dalla produzione della ghisa di fonderia a confronto con il quarzo Min-U-Sil (quarzo di riferimento). Intensità degli effetti rilevati: nd non determinato; - nulla; -/+ molto bassa; + bassa; ++ elevata; +++ molto elevata. *I valori inseriti in parentesi indicano la più bassa dose di campione in grado di generare una risposta nei macrofagi

Evoluzione delle specie radicaliche e della speciazione del ferro.

La sabbia di fusione presenta la stessa speciazione radicalica delle altre materie prime costituite da SLC e non ancora sottoposte a lavorazione, in particolare con presenza della specie h_{Al} . Al contrario, dopo l'impiego nella formazione dello stampo, eseguita con il processo detto a "terra verde", cioè in assenza di resine leganti, la sabbia cambia aspetto

e proprietà, per la copertura da parte di un residuo carbonioso. Il materiale al termine del ciclo di fusione, è recuperato, eventualmente integrato con una quota di sabbia nuova e reimpiegato nel processo di formatura.

Il campione in uscita da un ciclo di colaggio si caratterizza per l'assenza completa delle specie radicaliche della SLC e per la comparsa di una nuova specie radicalica, attribuibile alla matrice carboniosa. Lo studio di dettaglio delle caratteristiche spettroscopiche dei due campioni di SLC conferma la totale differenza delle due sabbie. In particolare, poiché il ciclo non comporta una lavorazione meccanica della sabbia particolarmente aggressiva, la scomparsa dei radicali h_{Al} , per lo più situati all'interno del campione può attribuirsi all'elevata temperatura alla quale le sabbie sono esposte durante il colaggio della ghisa fusa. Certamente, l'esposizione professionale a questo tipo di sabbia (ovviamente in assenza di ulteriore attivazione meccanica) può essere considerata significativamente differente dall'esposizione alla sabbia quarzifera introdotta ex novo nel ciclo.

Un ruolo peculiare, in questo tipo di produzione, è giocato dal Fe. Questo elemento può essere considerato come poco rilevante nelle materie prime, sia come elemento in traccia all'interno dell'edificio cristallino del quarzo, sia come specie ad esso associata (si faccia riferimento alle Appendici B1 e B2; Di Benedetto et al. 2010; Di Benedetto et al., 2014). Nelle sabbie prelevate a seguito del processo di colaggio, invece, i dati spettroscopici indicano una complessa speciazione, che comprende sia lo ione $Fe(III)$ con coordinazione incompleta, sia il sesquiossido (tipo $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$). L'analisi chimica quantitativa dello ione conferma che gran parte di tali specie si configurano come addizionali, connotando il processo come una contaminazione delle sabbie silicee. L'origine di tali specie è da attribuirsi alla frazione di Fe rilasciata dalla ghisa durante il colaggio del fuso, che avviene in ambiente ossidante e a elevate temperature.

Il comportamento del campione suggerisce che il quarzo funga, in questo caso, da agente trasportatore di radicali generati dalla fusione, diversamente da quanto rilevato in altri cicli lavorativi dove è stata messa in evidenza una vera e propria trasformazione delle caratteristiche fisico chimiche superficiali della silice.

3.4 Produzione di laterizi in cotto e macinazione degli inerti

Proprietà chimico-fisiche.

I campioni esaminati provengono da una ditta che produce laterizi in cotto e da un impianto per la frantumazione dei materiali di risulta da cantieri edili (Tabella 5). Si tratta nel primo caso di un'argilla prelevata dalla linea di lavorazione subito dopo la fase di macinazione e di una polvere di *rusticatura* del mattone e, nel secondo caso, di una polvere macinata raccolta dai cumuli del prodotto finito. In entrambi i casi sono polveri piuttosto fini, omogenee e con aree superficiali elevate ($28-30 \text{ m}^2/\text{g}$ per i campioni derivanti dal ciclo di produzione dei laterizi). Le particelle, pur di forma poco regolare, hanno bordi piuttosto smussati e non presentano spigoli acuti.

Reattività di superficie.

Tutti i campioni sono attivi nel generare radicali liberi e la quantità di radicali $\bullet OH$ prodotta è superiore a quella generata, nelle stesse condizioni, dal quarzo Min-U-Sil. Al contrario, i radicali carbossile vengono generati solo in presenza di un agente riducente in quantità paragonabili, anche in questo caso, a quelle del quarzo di riferimento.

Tutti i campioni sono in grado di rilasciare ferro in soluzione. La polvere derivante dalla rusticatura del mattone rilascia una quantità di ferro, per unità di superficie, di circa un terzo superiore rispetto a quella rilasciata dalle argille. Per entrambi i campioni, il rilascio

inizia subito dopo l'incubazione nella soluzione contenente il chelante: questo comportamento è indicativo della presenza di ferro poco ancorato alla superficie e quindi immediatamente mobilizzabile.

Mentre nell'argilla sono rilasciati in quantità equivalente ferro in forma ossidata e ferro in forma ridotta, nella polvere derivante dalla rusticatura del mattone e dalla polvere derivante dalla macinazione degli inerti prevale il ferro in forma ossidata.

Effetti sui macrofagi.

La polvere derivante dalla rusticatura del mattone è debolmente citotossica, la produzione di NO e di ROS è stimolata solo a dosi elevate ed è significativamente inferiore a quella del campione di riferimento. Il campione di polvere da macinazione degli inerti è in grado di stimolare la produzione di NO, ma solo alle dosi più elevate.

Comparto	Campione	Ferro biodisponibile	Rilascio di radicali			Effetti cellulari		
			OH	CO ₂ ^{••} no AA	CO ₂ ^{••} con AA	Citotossicità	Rilascio di ROS	Rilascio di NO
PRODUZIONE LATERIZI IN COTTO	Argilla macinata	++	++	-	++	nd	nd	nd
	Polvere da rusticatura del mattone	+++	+++	-	++	+ (*100 µg)	++ (*40 µg)	+ (*100 µg)
MACINAZIONE INERTI	Polvere macinata raccolta dai cumuli del prodotto finito	+	+++	-	+	-	-	+ (*80 µg)
	Quarzo di riferimento	-/+	++	++	++	++ (*20 µg)	++ (*20 µg)	++ (*40 µg)

Tabella 5 - reattività di superficie ed effetti cellulari indotti da campioni provenienti dalla produzione dei laterizi in cotto e dalla macinazione degli inerti a confronto con il quarzo Min-U-Sil (quarzo di riferimento). Intensità degli effetti rilevati: nd non determinato; - nulla; -/+ molto bassa; + bassa; ++ elevata, +++ molto.

*I valori inseriti in parentesi indicano la più bassa dose di campione in grado di generare una risposta nei macrofagi elevata.

3.5 Materiali lapidei

Proprietà chimico-fisiche.

I campioni studiati comprendono 2 polveri provenienti da aziende di lavorazione del porfido, 2 da laboratori di taglio delle ardesie, ed 1 da una cava di estrazione dell'arenaria (Tabella 6).

Un campione di porfido consiste in una polvere sedimentata vicino ad una macchina da taglio nella linea di produzione delle piastrelle, l'altro in una polvere sedimentata sulla superficie verticale di una cubettatrice. Entrambi i campioni di ardesia provengono dalla spennellatura delle pareti dei laboratori in cui avviene il taglio; infine, il campione di arenaria è stato prelevato nei pressi della postazione di uno stambecco idraulico. Per tutti i campioni la morfologia è eterogenea, predominano le particelle arrotondate ma si riscontrano, in quantità minore, anche quelle di forma irregolare e con spigoli acuti. Le polveri di porfido sono distribuite in un range dimensionale ampio: quelle raccolte nei pressi della cubettatrice sono più fini (circa il 90% di particelle ha diametro inferiore a 5 µm) rispetto a quelle raccolte nei pressi della macchina da taglio (60- 75% di particelle con

diametro minore di 5 μm). I due campioni di polveri di ardesia, invece, hanno una distribuzione dimensionale molto simile e contengono circa il 60% di particelle con diametro inferiore a 5 μm . L'area superficiale è leggermente maggiore per i campioni di porfido (circa 7 m^2/g) rispetto a quelli di ardesia (circa 5 m^2/g). Il tenore in quarzo è 15-20% per i porfidi, 10-15% per le ardesie, circa il 20% per le polveri di arenaria.

Reattività di superficie.

Tutte le polveri sono attive nella generazione di radicali liberi, seppure con alcune differenze. I porfidi e la polvere di arenaria sono molto attivi nel rilascio di $\bullet\text{OH}$ (la quantità di radicali prodotta è superiore a quella prodotta da un'uguale quantità di quarzo Min-U-Sil), mentre le ardesie sono poco reattive. Sia le polveri di ardesia che quella di arenaria sono in grado di generare radicali $\text{CO}_2\bullet$ solo in presenza di un agente riducente, al contrario delle polveri di porfido. Ferro facilmente estraibile, sia in forma ridotta (Fe^{2+}) che in forma ossidata (Fe^{3+}), è presente sulla superficie di tutti i campioni. Le polveri di porfido rilasciano una quantità di ferro, per unità di superficie, di circa un terzo superiore rispetto ai campioni di ardesia. La polvere di arenaria contiene, invece, il minor quantitativo di ferro biodisponibile. Per tutti i materiali, il Fe^{3+} viene rilasciato in quantità superiore e più rapidamente del Fe^{2+} .

Effetti sui macrofagi.

Porfidi ed ardesie non sono citotossici e non stimolano la produzione di ROS. Sono tuttavia in grado di stimolare, seppure con una certa variabilità da un campione all'altro, la produzione di NO. Nel complesso sono attivi solo a dosi elevate e la quantità di NO prodotta dai macrofagi incubati con i porfidi è in genere inferiore a quella prodotta in seguito ad incubazione con il quarzo di riferimento. Il campione di arenaria infine non provoca nessun effetto sui macrofagi.

Campioni		Ferro biodisponibile	Rilascio di radicali			Effetti cellulari		
			OH	$\text{CO}_2\bullet$ no AA	$\text{CO}_2\bullet$ con AA	citotossicità	Rilascio di ROS	Rilascio di NO
PORFIDO	Cubettatrice	nd	+++	+	nd	-	-	+ (*100 μg)
	Piastrelle	+++++	+++	+	nd	-	-	++ (*20 μg)
ARDESIA	Polvere su pareti (1)	++	+	-	-/+	-	-	++ (*40 μg)
	Polvere su pareti (2)	nd	+	-	-/+	-	-	++ (*20 μg)
ARENARIA	Polvere raccolta presso stambecco idraulico	+	++	-	+	-	-	-
Quarzo di riferimento		-/+	++	++	++	++ (*20 μg)	++ (*20 μg)	++ (*40 μg)

Tabella 6 - reattività di superficie ed effetti cellulari indotti da materiali lapidei a confronto con il quarzo Min-U-Sil (quarzo di riferimento). Intensità degli effetti rilevati: nd non determinato; - nulla; -/+ molto bassa; + bassa; ++ elevata, +++ molto elevata. *I valori inseriti in parentesi indicano la più bassa dose di campione in grado di generare una risposta nei macrofagi

3.6 Indagini preliminari sulla pietra sintetica

I dati inerenti la pietra sintetica appaiono fin dall'inizio controversi: il ciclo studiato consiste nella preparazione di un semilavorato costituito da lastre in pietra sintetica (sabbia silicea in matrice di resina) sottoposto a processi di taglio e rifinitura in piccoli laboratori lapidei. I campioni dei semilavorati appaiono profondamente differenti rispetto alle materie prime contenenti SLC. La speciazione radicalica, infatti, appare più complessa: questo effetto può essere attribuito sia alla composizione mineralogica del campione, costituita di base da SLC a cui si aggiungono vetro, pigmenti, cristalli inorganici e resina epossidica, sia, con buona probabilità, a modifiche permanenti della speciazione radicalica originale delle singole materie prime durante il processo di miscelazione, colaggio e indurimento. A partire dal semilavorato, due tipologie di rifinitura sono prevalentemente adottate: la rifinitura a secco e quella a umido. Entrambe risultano indurre ulteriori modificazioni permanenti nella speciazione radicalica: queste si configurano con una soppressione sistematica di una tipologia di radicali della SLC, con il sostanziale mantenimento dei radicali h_{Al} , e con l'aggiunta di nuove specie. È tuttavia vero che anche la composizione delle specie chimiche in tracce, risultanti dalla tipologia di lavorazione effettuata, è in gran parte modificata, con una contaminazione del campione da parte degli utensili di rifinitura. In via preliminare, possiamo affermare che la lavorazione della pietra sintetica induce variazioni sensibili del quadro chimico-fisico complessivo: tali variazioni distinguono non solo le polveri di lavorazione dal semilavorato, ma anche quelle prodotte dalle lavorazioni a umido rispetto a quelle prodotte a secco (Bartoli et al., 2012).

4. Conclusioni

Le polveri utilizzate nel comparto di produzione di manufatti in ceramica, con particolare riferimento ai quarzi, presentano in genere una tossicità abbastanza elevata per i macrofagi rispetto a quelle che provengono dagli altri comparti lavorativi, questo nonostante la bassa reattività di superficie nel generare radicali liberi. I materiali lapidei, con particolare riferimento al porfido e alle arenarie, invece, presentano una elevata capacità di rilasciare radicali in test *cell-free*, ma non generano effetti cellulari negativi ad eccezione, per porfidi ed ardesie, di una lieve stimolazione della produzione di NO. I campioni degli altri comparti infine presentano sia una bassa reattività di superficie che una bassa tossicità per i macrofagi.

Fra le varie materie prime utilizzate per la produzione dei ceramici, si distingue la sabbia feldspatica che, oltre ad essere citotossica per i macrofagi ed in grado di stimolare una rilevante produzione intracellulare di ROS e NO, possiede anche un'elevata reattività nel catalizzare la formazione di radicali liberi in test *cell-free*. È necessario comunque ricordare che questi dati si riferiscono alla frazione fine del campione che costituisce, però, meno del 20% del totale.

Le polveri raccolte durante le fasi finali del ciclo produttivo nei vari settori del comparto ceramico mostrano una reattività, sia in termini di capacità di rilasciare radicali liberi che di provocare effetti cellulari, inferiore a quella del quarzo di riferimento. Se tale reattività è però confrontata con quella del quarzo usato nella loro produzione, le polveri provenienti dai cicli di fabbricazione della porcellana e delle ceramiche artigianali mostrano, nonostante il basso tenore in silice cristallina, un'elevata capacità di indurre risposte cellulari.

Tali risultati ben si accordano con le evidenze della caratterizzazione delle materie prime e dei semilavorati nei comparti ceramico e delle fonderie per la seconda fusione della ghisa. Una sostanziale modifica della speciazione radicalica e una altrettanto sostanziale soppressione dei centri radicalici propri della silice sono stati infatti osservati nei semilavorati rispetto alle materie prime.

Bibliografia

- Andersson L, Bryngelsson IL, Ngo Y, Ohlson CG, Westberg H (2012). Exposure assesment and modeling of quartz in Swedish iron foundries for a nested case – control study on lung cancer. 9(2):110-9
- Attik G., Brown R., Jackson P., Creutzenberg O., Aboukhamis I., & Rihn B. H. (2008). Internalization, cytotoxicity, apoptosis, and tumor necrosis factor- α expression in rat alveolar macrophages exposed to various dusts occurring in the ceramics industry. *Inhalation toxicology*, 20(12), 1101-1112.
- Barbieri PG, Lombardi S, Candela A, Festa R, Miligi L. Epithelial naso-sinusal cancer incidence and the role of work in 100 cases dignosed in the Province of Brescia (northern Italy), in the period 1978-2002 (2005). *Med Lav.*; 96(1):42-51.
- Bartoli D, B. Banchi, F. Di Benedetto, G.A. Farina, T.E. Iaia, C. Poli, M. Romanelli, G. Scancarello, M. Tarchi (2012). Silicosis employees in the processing of plans from kitchen counters of bar and shops, etc. in quartz composite resin: provisional results of the survey conducted environmental and health within the territory of USL 11 of Empoli in Tuscany among steelworkers materials in composite quartz resin and review of the literature. *Italian Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 3, pp. 138-143, ISSN:2038-4505
- Brown G. M., & Donaldson K. (1996). Modulation of quartz toxicity by aluminum. *Silica and Silica-Induced Lung Diseases*. CRC Press, Boca Raton, FL, 99-304.
- Capacci F., Carnevale F., Di Benedetto F., Silice Libera Cristallina nei Luoghi di Lavoro. Giunti Organizzazioni Speciali, Firenze (2010)
- Clouter A., Brown D., Höhr D., Borm P., & Donaldson K. (2001). Inflammatory effects of respirable quartz collected in workplaces versus standard DQ12 quartz: particle surface correlates. *Toxicological Sciences*, 63(1), 90-98.
- Creutzenberg O, Ziemann C, Hansen T, Ernst H, Jackson P, Cartlidge D, Brown C (2009) In vivo study with quartz-containing ceramic dusts: Inflammatory effects of two factory samples in lungs after intratracheal instillation in a 28-day study with rats Inhaled Particles X, (23–25 September 2008, Manchester) IOP Publishing; *Journal of Physics Conference Series* 151
- Dalal N. S., Shi X., & Vallyathan V. (1990). ESR spin trapping and cytotoxicity investigations of freshly fractured quartz: mechanism of acute silicosis. *Free Radical Research*, 9(3-6), 259-266.
- Di Benedetto F., D'Acapito F., Capacci F., Fornaciai G., Innocenti M., Montegrossi G., Oberhauser W., Pardi L.A., Romanelli M. (2014). Variability of the health effects of crystalline silica: Fe speciation in industrial quartz reagents and suspended dusts- insights from XAS spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 41, pp. 215-225, ISSN:0342-1791 DOI
- Elias Z., Poirot O., Daniere M. C., Terzetti F., Marande A. M., Dzwigaj S., and Fubini, B. (2000). Cytotoxic and transforming effects of silica particles with different surface properties in Syrian hamster embryo (SHE) cells. *Toxicology in vitro*, 14(5), 409-422.
- Erhlich RI, Rees D, Zwi AB. Silicosis in non mining industry on the Witwatersrand. (1988) *S Afr Med J*. 73(12):704-8
- Fenoglio I., Martra G., Prand, L., Tomatis M., Coluccia S. and Fubini B. (2000). The role of mechanochemistry in the pulmonary toxicity caused by particulate minerals. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(3-4), 145-153.

- Forastiere F, Lagorio S, Michelozzi P, Cavariani F, Arca' M, Perucci C, Axelson O (1986). Silica, silicosis and lung cancer among ceramic workers: a case-referent study. *Am J Ind Med* 10(4):363-70.
- Fubini B, Bolis V, Cavenago C and Volante M (1995) Physicochemical properties of crystalline silica dusts and their possible implication in various biological responses. *Scand J Work Environ Health*, 21(2):9-14
- Fubini B., (1998) Surface chemistry and quartz hazard, *Ann. Occup. Hyg.*, 42: 521-530
- Fubini B, G. Zanetti, S. Altiaia, R. Tiozzo, D. Lison and U. Saffiotti (1999) Relationship between surface properties and cellular responses to crystalline silica: studies on heat-treated cristobalite *Chem. Res. Toxicol.* 12:737-745
- Fubini B., Fenoglio I., Elias Z., & Poirot O. (2001). Variability of biological responses to silicas: effect of origin, crystallinity, and state of surface on generation of reactive oxygen species and morphological transformation of mammalian cells. *Journal of environmental pathology, toxicology and oncology*, 20(1):95-108.
- Fubini B., & Hubbard A. (2003). Reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS) generation by silica in inflammation and fibrosis. *Free Radical Biology and Medicine*, 34(12): 1507-1516.
- Fubini B., Fenoglio I., Ceschino R., Ghiazza M., Martra G., Tomatis M., & Bruch J. (2004). Relationship between the state of the surface of four commercial quartz flours and their biological activity in vitro and in vivo. *International journal of hygiene and environmental health*, 207(2): 89-104.
- Ghiazza M, Scherbar AM, Fenoglio I, Grendene F, Turci F, Martra G, Albrecht C, Schins RPF, Fubini B (2011) Surface iron inhibits quartz-induced cytotoxic and inflammatory responses in alveolar macrophages. *Chem Res Toxicol* 24:99–110
- Ghiazza M., Tomatis M., Doublier S., Grendene F., Gazzano E., Ghigo D., & Fubini, B. (2012). Carbon in intimate contact with quartz reduces the biological activity of crystalline silica dusts. *Chemical research in toxicology*, 26(1):46-54.
- Ghio, A. J., Kennedy, T. P., Whorton, A. R., Crumbliss, A. L., Hatch, G. E., & Hoidal, J. R. (1992). Role of surface complexed iron in oxidant generation and lung inflammation induced by silicates. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 263(5): L511-L518.
- Gomes J, Lloyd OL, Norman NJ, Pahwa P. (2001) Dust exposure and impairment of lung function at a small iron foundry in a rapidly developing country. *Occup Environ Med.* 58(10):656-62
- Hamilton R. F., Thakur S. A., & Holian A. (2008). Silica binding and toxicity in alveolar macrophages. *Free Radical Biology and Medicine*, 44(7):1246-1258.
- Hansen E.H. A cohort mortality study of foundry workers. (1997) *Am. J. Ind. Med.* 32:223-233
- Hoshuyama T, Pan G, Tanaka C, Feng Y, Yu L, Liu T, Liu L, Hanaoka T, Takahashi K. (2006) Mortality of iron-steel workers in Ashan, China: a retrospective cohort study. *Int J Occup Environ Health* 12: 193-202
- International Agency for Research on Cancer (IARC) Silica, some silicates, coal dusts para-amid fibrils, 1997, 68 Lyon, France
- International Agency for Research on Cancer (IARC) A review of human carcinogens: metals, arsenic, dusts, and fibres, 2012, 100C, Lyon, France
- IARC (1989) Monografie sulla valutazione dei rischi cancerogeni per l'uomo. Valutazioni complessive di cancerogenicità. Aggiornamento delle Monografie IARC Volumi 1-42. Supplemento 7 edizione italiana EDIESSE

- Ikeya M. (1993) New Applications of Electron Paramagnetic Resonance: ESR Dating, Dosimetry, and Spectroscopy. World Scientific, Singapore
- Landrigan PJ, Cherniack MG, Lewis FA, Catlett LR, Hornung RW. (1986) Silicosis in a grey iron foundry. The persistence of an ancient disease. *Sacnd J Work Environ Health*;12(1):32-9
- Martin J. C., Daniel-Moussard H., Bouffant L. L., & Policard, A. (1972). The role of quartz in the development of coal workers'pneumoconiosis. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 200(1):127-141.
- Martra G., Tomatis M., Fenoglio I., Coluccia S., & Fubini, B. (2003). Ascorbic acid modifies the surface of asbestos: possible implications in the molecular mechanisms of toxicity. *Chemical research in toxicology*, 16(3):328-335.
- Meiklejohn A (1949). Silicosis in the potteries. Some observations based on Seven hundred and fifty necropsies. *Brit. J. industr. Med.*, 1949;6, 230.
- Neghab M., Zadeh J. H., & Fakoorziba M. R. (2009). Respiratory toxicity of raw materials used in ceramic production. *Industrial health*, 47(1):64-69.
- Nij E. T., Borm P., Höh, D., & Heederik D. (2002). Pneumoconiosis and exposure to quartz-containing dust in the construction industry. *Annals of Occupational Hygiene*, 46(suppl 1):71-76.
- Nij E. T., Höhr D., Borm P., Burstyn I., Spierings J., Steffens F., and Heederik D. (2004). Variability in quartz exposure in the construction industry: implications for assessing exposure-response relations. *Journal of occupational and environmental hygiene*, 1(3):191-198.
- Quaintance P (1934). Silicosis. A study of 106 pottery workers. *Am J Public Health Nations Health* 24(12):1944-51
- Rees D, Weiner R. (1994) Dust and pneumoconiosis in the South African foundry industry. *S Afr Med J*. 84(12):851-5
- Romanelli M, Di Benedetto F, Fornaciai G, Innocenti M, Montegrossi G, Pardi LA, Zoleo A, Capacci F (2014) ESEEM of industrial silica-bearing powders: reactivity of defects during wet processing in the ceramics production. *Phys Chem Minerals* DOI 10.1007/s00269-014-0726-5
- Romanelli M, F. Di Benedetto, L. Bartali, M. Innocenti, G. Fornaciai, G. Montegrossi, L.A. Pardi, A. Zoleo, F. Capacci (2012). ESEEM of industrial quartz powders: insights into crystal chemistry of Al defects. *Phys Chem Minerals*, 39: 479-490
- Rosenman KD, Reilly MJ, Rice C, Hertzberg V, Tseng CY, Anderson HA. (1996) Silicosis among foundry workers. Implication for the need to revise the OSHA standard. *Am J Epidemiol*.144(9):890-900
- Sherson D., Svane O., Lynge E. (1991) Cancer incidence among foundry workers in Denmark. *Arch. Environ. Health*. 46:75-81
- Shi X., Mao Y., Daniel L. N., Saffiotti U., Dalal N. S., & Vallyathan V. (1994). Silica radical-induced DNA damage and lipid peroxidation. *Environmental health perspectives*, 102(10): 149.
- Shoemaker D. A., Pretty J. R., Ramsey D. M., McLaurin J. L., Khan A., Teass A. W., ... & Pack D. (1995). Particle activity and in vivo pulmonary response to freshly milled and aged alpha-quartz. *Scandinavian journal of work, environment & health*,21:15-18.
- Sorahan T, Cooke M.A. (1989) Cancer mortality in a cohort of United Kingdom steel foundry workers: 1946-85. *BJIM* 46:74-81
- Sun Y, Bochman F, Morfeld P, Ulm K, Liu Y, Wang H, Yang L, Chen W (2011). Change of exposure response over time and long-term risk of silicosis among a cohort of chinese pottery workers. *Int J Environ Res Public Health* 8:2923-26

- Turci F., Tomatis M., Lesci I. G., Roveri N., & Fubini B. (2011). The Iron-Related Molecular Toxicity Mechanism of Synthetic Asbestos Nanofibres: A Model Study for High-Aspect-Ratio Nanoparticles. *Chemistry-A European Journal*, 17(1):350-358.
- Vallyathan V., Shi X., Dalal N. S., Irr W., & Castranov, V. (1988). Generation of free radicals from freshly fractured silica dust. *Am Rev Respir Dis*, 138:1213-1219.
- Verma D. K., & Shaw, D. S. (2001). A comparison of international silica (α -quartz) calibration standards by Fourier transform-infrared spectrophotometry. *Annals of Occupational Hygiene*, 45(6):429-435.
- Westberg H, Andersson L, Bryngelsson IL, Ngo Y, Ohlson CG. (2013) Cancer morbidity and quartz exposure in Swedish iron foundries. *Int Arch Occup Environ Health*;86(5):499-507
- Yang H, Yang L, Zhang J, Chen J (2006) Natural course of silicosis in dust-exposed workers. *J Huazhong Univ Sci Technolog Med Sci*. 26(2):257-60
- Ziemann C., Jackson P., Brown R., Attik G., Rihn B. H., & Creutzenberg O. (2009). Quartz-Containing Ceramic Dusts: In vitro screening of the cytotoxic, genotoxic and pro-inflammatory potential of 5 factory samples. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 151, No. 1, p. 012022). IOP Publishing.

Appendice A - I radicali della SLC

Alla presenza della SLC si associa l'ubiqua presenza di specie radicaliche fin dall'immissione in ciascun ciclo produttivo. Queste specie trovano origine nei processi di litoformazione, e sono dovute a una combinazione di eventi radiogenici e chimici. Tale presenza è stata descritta da lungo tempo nella letteratura scientifica (Ikeya 1993). Le specie radicaliche in questione devono essere considerate a lungo tempo di vita (dell'ordine delle migliaia di anni) e sono situate in larga prevalenza all'interno dei cristalli di quarzo. Non devono essere confuse con le specie radicaliche di superficie a breve tempo di vita, alle quali si attribuisce un ruolo preminente nella tossicità della SLC (Fubini). Nel presente studio, le specie radicaliche a lungo tempo di vita (in particolare i centri h_{Al}) sono state impiegate come traccianti per monitorare l'evoluzione chimico-fisica intercorsa a carico della frazione di SLC nei materiali presi in esame. Se la specie h_{Al} subisce reattività chimica, questo significa che il processo ha innescato un'azione di origine termica, meccanica o, appunto, chimica, capace di modificare in maniera rilevante la speciazione di radicali associati al campione. Spesso, considerata la localizzazione interna dei radicali h_{Al} , è intercorsa la neoformazione di superfici.

Appendice B1 - Attività del Fe contenuto nel quarzo

Una prima attività, relativa alla determinazione delle relazioni tra Fe e SLC ha riguardato la presenza di ioni Fe all'interno della struttura cristallina del quarzo. Tali specie, considerate interne ai microcristalli e non reattive, possono essere rese disponibili solo a seguito di lavorazione meccanica, in associazione alla creazione di nuove superfici. Per tale motivo, è stato effettuato, in condizioni di laboratorio, uno studio spettroscopico, volto alla comprensione dei meccanismi di rilascio del Fe da due campioni macrocristallini, quarzo bianco e quarzo di varietà ametista. I due materiali sono stati scelti per la variabilità strutturale dell'aliquota di Fe in essi contenuto.

Lo studio effettuato, infatti, ha permesso di osservare in entrambi i casi la presenza di Fe(III): nell'ametista prevale il Fe tetraedrico, nel quarzo bianco il Fe ottaedrico in posizione interstiziale nel reticolo. Queste caratteristiche, all'origine del differente comportamento cromatico delle due varietà, sono da correlarsi all'evoluzione dello stato chimico del Fe a seguito di lavorazione meccanica della SLC. In entrambe le configurazioni strutturali, il Fe si trova in una situazione di parziale instabilità, che può essere vista come un punto di debolezza della struttura localizzato sul proprio sito. A seguito di sollecitazione meccanica, è altamente probabile che la frattura coinvolga il sito occupato dal Fe, rendendolo pertanto disponibile. Tale meccanismo è stato verificato con le modalità operative impiegate in laboratorio.

Appendice B2 - Contaminazione di Fe metallico nelle materie prime contenenti SLC

Nel corso dell'analisi di campioni provenienti da vari comparti (ceramica, fonderie, oreficeria, ...) è stata riscontrata la presenza di una contaminazione saltuaria, ma rilevante dal punto di vista spettroscopico, di Fe metallico nei materiali contenenti SLC, in particolar modo nelle materie prime ad apertura di sacco. Tale presenza è stata oggetto di un lungo studio, ed è probabilmente da imputare alle fasi di pre-lavorazione (estrazione, vagliatura, macinazione) che ogni materia prima subisce prima di entrare nel ciclo produttivo vero e proprio.

La presenza del Fe metallico, se di per sé non desta interesse da un punto di vista sanitario, gioca un ruolo sicuramente importante nell'evoluzione della speciazione del Fe durante le varie fasi di lavorazione. Infatti, questa specie è dotata di alta reattività, in

lavorazioni termomeccaniche, ed è stata collegata alla possibile riduzione di altre tipologie di Fe associato alla SLC. In tal senso, lo studio effettuato rivela che la variabilità redox a carico del Fe è il risultato di un'azione complessa di più fattori, tra i quali la messa in gioco di specie (quali il Fe metallico, per l'appunto, o il Fe interno ai microcristalli di quarzo) dotate di alta reattività. Come risultato complessivo, infatti, si riscontra un generale aumento, durante i processi produttivi monitorati, delle specie superficiali di Fe con coordinazione non completa. Tali specie possono essere considerate come dei prodotti non stabili della reattività tra le specie presenti a inizio ciclo.