

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"



**DIPARTIMENTO INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE**

VIA EUDOSSIANA, 18 - 00184 ROMA

**Bitume & Asfalto**  
**Stato dell'arte in rapporto all'esposizione professionale**  
**e all'impatto ambientale.**

**Ricerca condotta per l'associazione SITEB**

**Roma, 31 Marzo 2009**

**Dott. Marco Scarsella**

## *Indice*

- 1. Premessa**
- 2. Il bitume**
  - 2.1 Definizione**
  - 2.2 Classificazione**
  - 2.3 Composizione**
  - Riferimenti**
- 3. I fumi del bitume**
  - 3.1 Produzione**
  - 3.2 Generazione in laboratorio**
  - 3.3 Caratteristiche chimiche**
  - 3.4 Conclusioni**
  - Riferimenti**
- 4. Metodi analitici per la determinazione della esposizione professionale ai fumi di bitume**
  - 4.1 Analisi chimiche**
  - 4.2 Analisi biologiche**
  - Riferimenti**
- 5. Esposizione professionale ai fumi di bitume**
  - 5.1 Operatori esposti**
  - 5.2 Vie di esposizione**
  - 5.3 Livelli e limiti di esposizione**
  - 5.4 Cinetica e metabolismo**
  - Riferimenti**
- 6. Studi di laboratorio su mammiferi e in vitro**
  - 6.1 Irritazione e sensibilizzazione**
  - 6.2 Tossicità acuta e cronica**
  - 6.3 Genotossicità**
  - 6.4 Carcinogenicità**
  - Riferimenti**
- 7. Studi epidemiologici**
  - 7.1 Effetti da esposizione acuta: dermici, sull'apparato respiratorio, altri effetti**
  - 7.2 Effetti da esposizione cronica: carcinogenicità, genotossicità**

## **Riferimenti**

### **8. Impatto ambientale nell'uso stradale del bitume e nella produzione dei suoi derivati**

#### **8.1 Il rilascio di inquinanti**

#### **8.2 Emissioni atmosferiche dagli impianti di produzione del conglomerato ad alte temperature (hot mix asphalt)**

#### **8.3 Emissioni atmosferiche dai manti stradali per evaporazione e/o sublimazione**

#### **8.4 Rilascio di IPA dalle pavimentazioni stradali attraverso percolazione delle acque meteoriche (leaching)**

#### **8.5 Rilascio di particolato generato dalla frizione tra pneumatico e manto stradale**

#### **8.6 Conclusioni**

#### **Riferimenti**

### **9. Conclusioni generali**

## **1 Premessa**

SITEB ha affidato al Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali, Ambiente della Sapienza Università di Roma, l'incarico di effettuare uno studio sullo stato dell'arte relativamente alle caratteristiche chimico-tossicologiche del bitume, in rapporto all'esposizione professionale nei suoi vari impieghi e all'impatto ambientale degli impianti per la produzione del conglomerato bituminoso.

Lo studio in oggetto è stato fondato su una analisi critica e rigorosa della vasta documentazione scientifica e tecnica attualmente disponibile in letteratura, sulla base delle conoscenze chimico-fisiche e tecnologiche e della esperienza scientifica maturate nel Dipartimento negli ultimi decenni, relativamente a tale materiale.

È stato considerato il bitume quale prodotto della industria della raffinazione del petrolio e i fumi dello stesso generati durante i cicli termici cui può essere assoggettato nelle sue fasi di lavorazione e applicative, con riferimento ai metodi analitici, chimici e biologici.

Sono stati considerati sia gli studi epidemiologici relativi all'esposizione professionale sia gli studi di laboratorio su cavie e in vitro e in entrambi i casi particolare attenzione è stata rivolta agli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) .

Una parte importante della ricerca è stata poi dedicata all'impatto ambientale e all'esposizione non professionale connessi con il rilascio di inquinanti da parte del bitume durante tutto il suo ciclo di vita, con particolare attenzione agli impianti di produzione del conglomerato bituminoso e, in senso più generale, all'uso del bitume, soprattutto in campo stradale.

Durante il lavoro è stata esaminata una mole rilevante di pubblicazioni e report internazionali, di comprovata serietà e affidabilità, che costituiscono i riferimenti posti alla fine di ogni capitolo.

## 2. Il bitume

### 2.1 Definizione

La American Society for Testing and Materials (ASTM) [1] definisce il bitume come un generico materiale legante di colore da marrone scuro a nero, solido, semisolido o viscoso, di origine naturale o industriale, composto principalmente da idrocarburi ad alto peso molecolare, solubili in solfuro di carbonio.

Il bitume naturale [2], noto in inglese come "native asphalt" è presente sotto forma di "laghi" o depositi negli USA, Venezuela, Trinidad, Medio Oriente. Esso è stato utilizzato fin dall'antichità principalmente come legante nella costruzione di edifici e come impermeabilizzante [3]. Ampia diffusione commerciale ha avuto nel diciannovesimo secolo il bitume naturale proveniente da Trinidad, il cui uso nella pavimentazione stradale negli USA risale al 1874 [4,5]. Spesso il bitume naturale è presente in una matrice minerale di natura argillosa, silicea o calcarea, costituendo le rocce cosiddette asfaltiche, che contengono fino al 25% di bitume e i cui depositi principali e maggiormente utilizzati nel passato si trovano negli USA, Canada, Francia, Sicilia, Albania, Svizzera e Germania [6].

Fino agli inizi del ventesimo secolo gran parte del bitume utilizzato era di origine naturale [7]. Lo sviluppo dell'industria petrolifera ha messo a disposizione quantità sempre maggiori di bitume originato dalla raffinazione del petrolio, che attualmente costituisce la fonte primaria di tale materiale. Le caratteristiche del bitume prodotto dal petrolio derivano sia dalla natura del grezzo di origine, sia dal processo di produzione utilizzato. I bitumi naturali presentano spesso caratteristiche fisiche e prestazionali relativamente simili a quelle dei bitumi derivati dal petrolio, ma la loro composizione è differente. Per tale motivo, considerando anche il loro attuale scarsissimo uso, i bitumi naturali sono esclusi dalla presente trattazione.

### 2.2 Classificazione

Il bitume prodotto dalla raffinazione del petrolio, oltre ad essere utilizzato e commercializzato come tale, può essere soggetto a differenti processi post-raffinazione, come ad esempio, ossidazione, miscelazione con altre sostanze (polimeri, acqua, frazioni petrolifere, materiale minerale, ecc.). In base al tipo di processo produttivo si ottengono prodotti per applicazioni differenti [2, 8].

Vengono riportate, di seguito, le principali tipologie di bitume e dei suoi derivati, con una breve descrizione del processo da cui si ottengono e delle caratteristiche correlate.

*Bitume* : residuo prodotto da vari processi di raffinazione del petrolio [9]. Il bitume si presenta come materiale solido o semisolido o come liquido viscoso, di colore nero o marrone scuro, insolubile in acqua, parzialmente solubile in solventi organici alifatici e solubile in solfuro di

carbonio [10]. A seconda delle sue caratteristiche prestazionali viene utilizzato per applicazioni stradali, impermeabilizzazione dei tetti, applicazioni industriali e usi speciali [11]. Il suo principale impiego è come legante nella preparazione di conglomerato per pavimentazioni stradali [12, 13].

*Bitume ossidato*: prodotto insufflando aria in un bitume in modo da ottenere una maggiore stabilità delle caratteristiche prestazionali in un vasto campo di temperature di esercizio. Bitumi ossidati sono tipicamente utilizzati soprattutto negli USA nelle operazioni di impermeabilizzazione di tetti e in applicazioni idrauliche [11], nella manifattura di vernici bituminose [12], nella preparazione di asfalti colati.

*Bitume liquido (cut back)*: miscela di bitume e di un diluente di origine petrolifera o vegetale. Lo stato fisico che si ottiene rende agevole la manipolazione e l'applicazione del prodotto. La qualità (volatilità) e quantità del diluente determinano il recupero totale o parziale delle caratteristiche prestazionali originale del bitume utilizzato dopo l'applicazione del prodotto e l'evaporazione del diluente. In funzione del tipo di bitume di origine il bitume liquido viene utilizzato sia in applicazioni stradali che nelle impermeabilizzazioni [11-13]. Nel caso in cui il diluente sia, invece, poco volatile (ad esempio distillati pesanti con punto iniziale di ebollizione maggiore di 350 °C) il prodotto viene definito *Bitume flussato*, per il quale dopo l'applicazione si ha solo una limitata evaporazione del diluente (flussante).

*Emulsione bituminosa*: è una emulsione di bitume (fase dispersa) in acqua (fase continua) realizzata utilizzando agenti emulsionanti cationici (o soprattutto in passato anionici). Trova applicazione sia in campo stradale sia nel settore delle impermeabilizzazioni [11-13].

*Mastice di asfalto*: si ottiene attraverso miscelazione prolungata a caldo di bitume e materiale minerale fine (tradizionalmente polveri asphaltiche). Trova principale applicazione nella preparazione dell'asfalto colato, impiegato soprattutto nella realizzazione di superfici calpestabili (marciapiedi) [11].

*Bitumi modificati*: bitumi le cui caratteristiche reologiche e prestazionali vengono modificate attraverso l'additivazione di un elastomero o un plastomero o altro agente chimico o fisico. Vengono utilizzati sia in campo stradale sia in edilizia.

All'interno poi di ciascuna tipologia di bitume vengono distinti differenti "gradi", definiti da un limitato numero di saggi fisici, relativi soprattutto a misure, dirette o indirette, di consistenza e viscosità [2,14].

In Tabella 1.1 sono riportate le principali proprietà fisiche ed i relativi metodi di determinazione ASTM e EN per tipici bitumi stradali e bitumi ossidati [14,15].

**Tabella 1.1 – Proprietà fisiche di bitumi stradali e ossidati**

	Metodo ASTM	Metodo EN	Bitumi stradali	Bitumi ossidati	
Penetrazione (dmm, 25 °C)	D 5	EN 1426	40-300	0-55	
Palla e Anello (°C)	D 36	EN 1427	30-60	60-130	
Punto di ebollizione (°C)	D 2887	D 2887	>400	>470	
Flash point (°C)	D 92	EN 22592	>230	>250	
Viscosità (mm <sup>2</sup> ×s)	60 °C	D 2171	EN 12596	200-2500	-
	135 °C	D 2170	EN 12595	80-40	-
	200 °C	D2170	EN 12595	-	100-1000
Densità (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	D 70	EN 15326	1000-1050	1000-1050	

### 2.3 Composizione

Sebbene lo studio della composizione chimica e della chimico-fisica del bitume risalga ai primi decenni del ventesimo secolo [16-25] e nonostante gli enormi progressi compiuti in questo campo negli ultimi decenni grazie alla applicazione di tecniche analitiche strumentali [26-62] il bitume continua a soffrire, sia nella definizione che nella classificazione, di una certa genericità nei confronti della sua composizione chimica [63-64]. La composizione chimica del bitume, infatti, dipende dalla complessità chimica del petrolio grezzo di origine, dai processi (di raffinazione e non) coinvolti nella sua produzione e dalle procedure applicate durante il suo utilizzo. Di conseguenza generalmente si ritiene che non possano esistere due bitumi chimicamente identici e che non sia possibile, a causa della sua complessità, definire per il bitume una esatta composizione e struttura chimica.

L'analisi delle composizioni elementari indica che la stragrande maggioranza dei bitumi contiene dal 79 al 88 % di carbonio, dal 7 al 13 % di idrogeno, dal 2 all'8 % di ossigeno, mentre zolfo e azoto sono contenuti in quantità generalmente inferiori all'8% e al 3%, rispettivamente. Gli eteroatomi (ossigeno, zolfo e azoto) pur rappresentando una percentuale in peso relativamente bassa nel bitume sono importanti in quanto influenzano profondamente, formando differenti gruppi funzionali e impartendo polarità al bitume, le caratteristiche prestazionali, fisiche e chimiche del prodotto. Sono poi presenti, in tracce, una serie di altri eteroatomi, tra cui i principali sono i metalli di transizione vanadio, nichel e ferro.

In Tabella 1-2, a titolo di esempio, viene riportata la composizione elementare di alcuni bitumi provenienti da petroli grezzi di differente origine [12].

**Tabella 1.2 – Composizione elementare di bitumi provenienti da grezzi di differente origine**

<b>Grezzo</b>	Carbonio % p	Idrogeno % p	Azoto % p	Zolfo % p	Ossigeno % p	Vanadio mg/kg	Nichel mg/kg
Mexican blend	83.77	9.91	0.28	5.25	0.77	180	22
Arkansas-Louisiana	85.78	10.19	0.26	3.41	0.36	7	0.4
Boscan	82.90	10.45	0.78	5.43	0.29	1380	109
California	86.77	10.94	1.10	0.99	0.20	4	6

La separazione del bitume mediante solubilizzazione frazionata [65-67], precipitazione chimica [68-70] e adsorbimento-desorbimento selettivi [71-74] permette di suddividerlo in frazioni più omogenee e relativamente meno complesse, ma non nelle specie chimiche che lo compongono, fornendo quindi delle indicazioni soltanto indirette sulla struttura e sulla composizione chimica del prodotto; nondimeno la classica procedura di frazionamento del bitume [75] in "saturi", "aromatici", "resine" e "asfalteni" è di uso generale nella caratterizzazione e classificazione dei bitumi e resta tra le tecniche più utilizzate in tutti gli studi di correlazione delle proprietà fisiche con la composizione chimica del bitume stesso. L'esistenza degli asfalteni, così come delle resine e di tutte tali classi di solubilità, è stata spesso contestata proprio per l'impossibilità di definire omogeneamente tali frazioni da un punto di vista chimico.

Sostanzialmente un bitume è qualitativamente costituito da idrocarburi con numero di atomi di carbonio maggiore di 25 e da eterocomposti ad analogo numero di atomi di carbonio, contenenti uno o più eteroatomi come zolfo, azoto, ossigeno, vanadio, nichel e altri.

Gli idrocarburi sono presenti di solito in percentuali relativamente alte e comprendono alcani (paraffine), cicloalcani (nafteni), idrocarburi aromatici e policiclici. Pur essendo presenti, nella frazione dei "saturi", idrocarburi esclusivamente di tipo paraffinico, naftenico o paraffino-naftenico, gli idrocarburi del bitume possono essere genericamente definiti 'alchilnaftenoaromatici', cioè idrocarburi complessi formati da sistemi naftenici e aromatici, dispersi o condensati, interconnessi attraverso strutture alifatiche, queste ultime presenti anche come catene laterali.

Nel frazionamento i composti alchilnaftenoaromatici si ritroveranno distribuiti tra le varie frazioni in funzione del loro peso molecolare e del rapporto tra carbonio aromatico e carbonio alifatico ( $C_{ar}/C_{al}$ ).

Negli eterocomposti, la presenza di eteroatomi in strutture alchilnaftenoaromatiche fa aumentare la già enorme complessità e vastità strutturale, complicata ulteriormente dal tipo di eteroatomo (S, N, O, V, Ni, Fe, etc.) e dalla sua presenza in diversi gruppi funzionali. La presenza



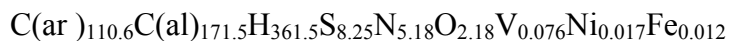
contemporanea di più eteroatomi e di più gruppi funzionali introduce un ulteriore elemento di complessità.

Nel frazionamento gli eterocomposti risulteranno distribuiti soprattutto tra resine e asfaltini, a seconda del loro rispettivamente minore o maggiore peso molecolare, del rapporto  $C_{ar}/C_{al}$ , della polarità e del contenuto di eteroatomi.

Per alcuni residui sono stati calcolati i valori medi di eteroatomi per molecola [76], esempi di tali formule generali sono:



e



Relativamente alla seconda formula generale, una molecola "media" di tale residuo conterrà 110,3 atomi di carbonio aromatici, 171,5 alifatici, 361,5 atomi di idrogeno, 8,25 atomi di zolfo, 5,18 atomi di azoto, 2,18 atomi di ossigeno, 0,105 atomi di metalli di transizione.

Da questo breve e sommario cenno alle molecole che costituiscono il bitume risulta evidente che l'applicazione delle metodologie classiche chimico-analitiche, che quasi invariabilmente mirano alla identificazione e allo studio delle singole sostanze pure, è estremamente difficile, se non impossibile, sul bitume, almeno con i mezzi di cui si dispone attualmente.

### 2.3.1 Idrocarburi Policiclici Aromatici

Per quanto riguarda la presenza, nel bitume, di specifiche sostanze potenzialmente responsabili dell'eventuale rischio connesso con l'esposizione professionale e dell'impatto ambientale, i dati attualmente disponibili riguardano essenzialmente gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Gli IPA, molecole costituite da anelli aromatici condensati, sono considerati inquinanti atmosferici ubiquitari, originati dalla pirolisi o combustione incompleta di prodotti fossili, oltre che dalla pirolisi di materiali organici naturali indotta antropogenicamente (fumo di sigaretta, combustione del legname, incenerimento di rifiuti, etc.) o da eventi naturali (incendi, attività vulcaniche, etc.) [77]. Per alcuni di essi è stata dimostrata una attività carcinogenica e mutagenica, e l'esposizione dell'uomo a tali IPA (che avviene principalmente per inalazione di aria contaminata e consumo di cibi e acqua inquinata) è stata associata a varie forme tumorali, tra cui cancro della pelle, dei polmoni, dello stomaco, del fegato [78].

Gli IPA sono anche contenuti nel petrolio grezzo [79-83], dove sono stati isolati o osservati spettroscopicamente antraceni, fenantreni, benzofenantreni, fluoreni, criseni, benzocriseni, pireni, benzopireni, dibenzopireni, perileni, benzoperileni, dibenzoperileni e coroneni [81,84-91].

Per quanto riguarda gli IPA classificati pericolosi, il bitume ne contiene [91-95], seppure in quantità estremamente ridotte: i processi di distillazione sotto vuoto, da cui principalmente si ottiene il bitume, assicurano infatti la rimozione della massima parte di composti a basso peso

molecolare, compresi gli idrocarburi policiclici aromatici contenenti da tre a sette anelli condensati. Dai dati riportati in letteratura [96-100] si evince, per il bitume, una concentrazione totale di tali IPA generalmente compresa tra 3 e 100 ppm, con valori per i bitumi stradali generalmente compresi tra 15 e 30 ppm e superiori a 50 ppm per i bitumi ossidati.

## Riferimenti

- [1] Standard definitions of terms relating to materials for roads and pavements, ASTM D 04.03, Philadelphia 1984, ASTM D 8-83.
- [2] CONCAWE (1992) Bitumens and bitumen derivatives. Prepared by CONCAWE's Petroleum Products and Health Management Groups, Brussels, December. Available at <http://www.concawe.be> (Product Dossier No. 92/104).
- [3] R.J. Forbes. Bitumen and petroleum in antiquity. E.J. Brill, Leiden, 1936.
- [4] I. Dussek. Trinidad lake asphalt, Handelsgesellschaft Wilh. Asche & Co., Bremen, Apr., 1981.
- [5] Krchma, L.C., Gagle, D.W. A U.S.A. history of asphalt refined from crude oil and its distribution. *Asphalt Paving Technol.*, 1974, **43(A)**, 25-88.
- [6] J.S. Miller Jr. in The science of petroleum, E.A. Dunstan, Vol. 4, Oxford University Press, New York, 1983.
- [7] Broome, D.C. *Surv. Munic. City Eng.*, 1963, 13, 23ss.
- [8] European Committee for Standardization CEN (2000) Bitumen and bituminous binders - Terminology. Brussels, European Committee for Standardization, 14 pp. (European Standard EN 12597).
- [9] V.P. Puzinauskas, L.W. Corbett. Differences between petroleum asphalt, coal-tar pitch, and road tar. The Asphalt Institute. M.D. College Park, 1978. (Research Report No. 78-1).
- [10] N.I. Sax, R.J. Lewis, eds. Hawley's condensed chemical dictionary. 11th ed. Van Nostrand Reinhold Co. New York, 1987. pp. 102-103; 290; 320.
- [11] K.Y. Lexington. Introduction to asphalt, 8th ed., The Asphalt Institute (Manual Series No. 5).
- [12] J.G. Speight. Asphalt. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th ed. Vol. 3. John Wiley & Sons, New York, NY, 1992. pp. 689-724.
- [13] F.L. Roberts, P.S. Kandhal, E.R. Brown, D-Y Lee, T.W. Kennedy. Hot mix asphalt materials, mixture design and construction, 2nd ed. Lanham, MD, NAPA Research and Education Foundation. 1996.
- [14] ASTM Standards, part 15: Roads, paving, bituminous materials, Philadelphia, USA.
- [15] European Chemicals Bureau. IUCLID Dataset substance ID: 8052-42-4, Asphalt. 2000.
- [16] Richardson, C. Carbon tetrachloride as solvents for the separation from asphalts. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1905, **24**, 7ss.
- [17] Richardson, C. A unique geophysical phenomenon Trinidad asphalt interesting from the point of view of dispersoid chemistry. *J. Phys. Chem.*, 1915, **19(3)**, 241-249.

- [18] Richardson, C. The formolite reaction of nastukoff as applied to oil residuals and natural asphalts. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1916, **8(4)**, 319-321.
- [19] MacKenzie, K.G. Studies on the carbenes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1910, **2**, 124-127.
- [20] C. Richardson. The modern asphalt pavement. New York, 1913.
- [21] H. Köhler, H. Graefe. Die Chem. u. Tech. der natürlichen u. künstlichen Asphalte. Vieweg, 1913, pag. 93ss.
- [22] Holde, D. *Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind.*, 1902, **9**, 156ss.
- [23] J. Marcusson. Die natürlichen und künstlichen Asphalte, Leipzig, 1921.
- [24] Lord, E.C.E. Ultramicroscopic examination of disperse colloids in bituminous road materials. *Journal of Agricultural Research (Washington, D. C.)* 1919, **17**, 167-176.
- [25] J. Marcusson. Die natürlichen und künstlichen Asphalte, 2nd ed., Leipzig, 1931.
- [26] Wronka, J.A. Petroleum Asphalt. *Analytical Chemistry*, 1971, **43(5)**, 170R-171R, 199R-200R.
- [27] Couper, R.J. Petroleum Asphalt. *Analytical Chemistry*, 1977, **49(5)**, 240R-243R, 276R-277R.
- [28] Cardillo, P., Giavarini, C., Vecchi, C. Evaluation of asphalt by non-conventional techniques. *Fuel Science & Technology International*, 1987, **5(1)**, 103-118.
- [29] Pribanic, J.A.S., Pribanjc, J.A.S., Dawson, K.R., Bricca, C.E. Use of HPLC and NMR spectroscopy to characterize asphaltic materials. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* 1981, **26(4)**, 915-922.
- [30] Such, C., Brule, B., Baluja-Santos, C. Characterization of a road asphalt by chromatographic techniques (GPC and HPLC). *Journal of Liquid Chromatography*, 1979, **2(3)**, 437-453.
- [31] Felscher, D. Gas chromatographic study of higher normal paraffins from bitumens of various origins. *Chemische Technik*, 1975, **27(7)**, 408-411.
- [32] Usacheva, G.M., Khasanov, V.G., Gryaznov, V.A., Kurbskii, G.P. Inverse gas chromatography of petroleum asphalts. *Usp. Gazov. Khromatogr.*, 1973, 112-117.
- [33] Marschner, F.R., Duffy, L.J., Winters, J.C. Compositions of bitumens by combination of liquid and gas chromatography. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 1973, **18(3)**, 572-583.
- [34] Davis, T.C., Petersen, J.C., Haines, W.E. Inverse gas-liquid chromatography-new approach for studying petroleum asphalts. *Analytical Chemistry*, 1966, **38(2)**, 241-243.
- [35] Reerink, H., Lijzenga, J. Gel-permeation chromatography calibration curve for asphaltenes and bituminous resins. *Analytical Chemistry*, 1975, **47(13)**, 2160-2167.
- [36] Haley, A.G. Molecular and unit sheet weights of asphalt fractions separated by gel permeation chromatography. *Analytical Chemistry*, 1971, **43(3)**, 371-375.
- [37] J.A. Pribanic. Proc. Workshop The Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials, June 3-4, (1991), Rome, Italy, pp. 4-9.

- [38] Desbene, P.L., Lambert, C.D., Richardin, P., Huc, Y.A., Boulet, R., Basselier, J. Preparative fractionation of petroleum heavy ends by ion exchange chromatography. *Analytical Chemistry*, 1984, **56(2)**, 313-315.
- [39] W. Teugels, M. Zwijsen, Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens, June 5-8, (1991), Rome, Italy, pp. 58-78.
- [40] Poirier, M.A., Rahimi, P., Ahmed, S.M. Quantitative analysis of coal-derived liquid residues by TLC with flame ionization detection. *Journal of Chromatographic Science*, 1984, **22(3)**, 116-119.
- [41] Haley, A.G. Unit sheet weights of asphalt fractions determined by structural analysis. *Analytical Chemistry*, 1972, **44(3)**, 580-585.
- [42] Speight, J.G. Structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, 1970, **49(1)**, 76-90.
- [43] Yen, T.F., Wu, W.H., Chilingar, G.V. A study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by proton nuclear magnetic resonance. *Energy Sources*, 1984, **7(3)**, 275-304.
- [44] Jennings, P.W., Desando, M.A., Raub, M.F., Moats, R., Mendez, T.M., Stewart, F.F., Hoberg J.O., Pribanic, J.A.S., Smith, J.A. NMR spectroscopy in the characterization of eight selected asphalts. *Fuel Science & Technology International*, 1992, **10(4-6)**, 887-907.
- [45] Yen, T.F., Erdman, J.G. The structure of petroleum asphaltenes and related substances by proton nuclear magnetic (NMR) resonance. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 1962, **7(3)**, 99-111.
- [46] Yen, T.F. Long-chain alkyl substituents in native asphaltic molecules. *Nature (London), Physical Science*, 1971, **233(37)**, 36-37.
- [47] Yen, T.F., Wu, W.H., Chilingar, V.G. A study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy. *Energy Sources*, 1984, **7(3)**, 203-235.
- [48] Petersen, J.C., Barbour, F.A., Dorrence, S.M. Identification of dicarboxylic anhydrides in oxidized asphalts. *Analytical Chemistry*, 1975, **47(1)**, 107-111.
- [49] Petersen, J.C. Quantitative method using differential infrared spectrometry for the determination of compound types absorbing in the carbonyl region in asphalts. *Analytical Chemistry*, 1975, **47(1)**, 112-117.
- [50] Jemison, H.B., Burr, B.L., Davison, R.R., Bullin, J.A., Glover, C.J. Application and use of the ATR, FT-IR method to asphalt aging studies. *Fuel Science & Technology International*, 1992, **10(4-6)**, 795-803.
- [51] Yen, T.F., Erdman, J.G., Saraceno, J.A. Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance. *Analytical Chemistry*, 1962, **34**, 694-700.

- [52] Yen, T.F., Boucher, J.L.D., Tynan, P.J., Vaughan, C.E., George, B. Vanadium complexes and porphyrins in asphaltenes. *Journal of the Institute of Petroleum*, 1969, **55(542)**, 87-99.
- [53] Gale, P.J., Bentz, B.L. A chemical characterization of asphalt using thermal chromatography with mass spectrometry. *Fuel Science & Technology International*, 1992, **10(4-6)**, 51-59.
- [54] Storm, D.A., Decanio, S.J., Detar, M.M., Nero, V.P. Upper bound on number-average molecular weight of asphaltenes. *Fuel*, 1990, **69**, 735-742.
- [55] Girdler, R.B., *Proc. Asphalt Paving Technol.*, 1965, **34**, 45-53.
- [56] Sadeghi, M.A., Chilingarian, V.G., Yen, T.F. X-ray diffraction of asphaltenes. *Energy Sources*, 1986, **8(2-3)**, 99-123.
- [57] Speight, J.G. Molecular weight and association of asphaltenes: a critical review. *Rev. Inst. Francais du Petrole*, 1985, **40**, 51.
- [58] Moschopedis, S.E., Speight, J.G. Investigation of hydrogen bonding by oxygen functions in Athabasca bitumen. *Fuel*, 1976, **55**, 187.
- [59] Moschopedis, S.E., Speight, J.G. Oxygen function in asphaltenes. *Fuel*, 1976, **55**, 334.
- [60] J.G. Speight, H. Plancker. Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens, June 5-8, (1991), Rome, Italy, pp. 154-207.
- [61] Costantinides, G., Schromek, N. Electron microscopic study of bitumens. *La Rivista Dei Combustibili* (1967), **23(4)**, 183.
- [62] Giavarini, C., Pochetti, F. Characterization of petroleum products by DSC [differential scanning calorimetry] analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 1973, **5**, 83.
- [63] Giavarini, C., Scarsella, M. Structure and composition of bitumens. *Chimica e Industria*, 1993, **75**, 754.
- [64] De Filippis, P., Giavarini, C., Scarsella, M. Stabilization and partial deasphalting of thermal residues by chemical treatment. *Rass. Bit.*, 1994, **23**, 17.
- [65] Rostler, F.S., Sternberg, H.W. Compounding rubber with petroleum products. Correlation of chemical characteristics with compounding properties, and analysis of petroleum products used as compounding ingredients in rubber. *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 598.
- [66] Rostler, F.S., White, R.M. *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, 1962, **31**, 35.
- [67] F.S. Rostler, R.M. White. Symposium on Road and Paving Materials, ASTM Special Technical Publication 227, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1959.
- [68] Schweyer, H.E., Traxler, R.N. Asphalt analysis. VII. What is asphalt composition?. *Oil Gas J.*, 1953, **52**, 133.
- [69] Hoiberg, A.T., Garris, W.E. Analytical fractionation of asphalts. *Jr. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, **16**, 294.

- [70] Pitchford, A.C., Axe, W.M. Component analysis of asphalts by solvent extraction. *Pet. Rep.*, 1961, **6(3)**, B-43.
- [71] Corbett, L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, 1969, **41**, 576.
- [72] Corbett, L.W. Distribution of heavy metals in asphalt residua. *Analytical Chemistry*, 1964, **36**, 1967.
- [73] Middleton, W.R. Gradient-elution chromatography using ultraviolet monitors in the analytical fractionation of heavy petroleums. *Analytical Chemistry*, 1967, **39**, 1839.
- [74] Kleinschmidt, L.R. Chromatographic method for the fractionation of asphalt into distinctive groups of components. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, **54**, 163.
- [75] ASTM D 2007-86.
- [76] K.H. Altgelt, M.M. Boduszynski. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. M. Dekker, Inc., New York, 1994.
- [77] J. Coates, A.W. Elzerman, A.W. Garrison. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Characterization and Carcinogenesis, 9th International Symposium, M. Cooke/A.J. Dennis Eds., Battelle Press, Columbus, Richland, 1986.
- [78] Human Exposure Assessment for Airborne Pollutants: Advances and Opportunities, National Research Council, Washington D.C., National Academy Press, 1991.
- [79] Mair, B.J., Martinez-Picò, J.L. Composition of the trinuclear aromatic portion of the heavy gas oil and light lubricating distillate. *Proc. Amer. Petrol. Inst. Sect. 3*, 1962, **42**, 173.
- [80] Mair, B.J., Mayer, T.J. Composition of the dinuclear aromatics, C12 to C14, in the light gas-oil fraction of petroleum. *Analytical Chemistry*, 1964, **36**, 351.
- [81] Mair, B.J. Hydrocarbons isolated from petroleum. *Oil Gas J.*, 1964, **62**, 130.
- [82] Yew, F.F., Mair, B.J. Isolation and identification of C13 to C17 alkylnaphthalenes, alkylbiphenyls, and alkyl dibenzofurans from 275 to 305 dinuclear aromatic fraction of petroleum. *Analytical Chemistry*, 1966, **38**, 231.
- [83] Mair, B.J. Structures of some mononuclear aromatic hydrocarbons from a heavy gas oil and light lubricating distillate. *J. Chem. Eng. Data*, 1967, **12**, 126.
- [84] Carruthers, W., Cook, J.W. Constituents of high-boiling petroleum distillates. I. Preliminary studies. *J. Chem. Soc.*, 1954, 2047.
- [85] Carruthers, W. Constituents of high-boiling petroleum distillates. III. Anthracene homologs in a Kuwait oil. *J. Chem. Soc.*, 1956, 605.
- [86] Carruthers, W., Douglas, A.G. The constituents of high-boiling petroleum distillates. IV. Some polycyclic aromatic hydrocarbons in a Kuwait oil. *J. Chem. Soc.*, 1957, 278.
- [87] Mamedov, K.I. Luminescence spectra of high molecular weight petroleum hydrocarbons. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, 1959, **23**, 126.

- [88] Carruthers, W., Stewart, H.N.M. Constituents of high-boiling petroleum distillates. X. 1,2,7,8-Tetramethylfluorene and methylbenzo[a]fluorenes. *J. Chem. Soc.*, 1967, 556.
- [89] Carruthers, W., Stewart, H.N.M. Constituents of high-boiling petroleum distillates. XI. Methyl homologs of chrysene and 11-thiabenzo[a]fluorene in a Kuwait oil. *J. Chem. Soc.*, 1967, 560.
- [90] McKay, J.F., Latham, D.R. Fluorescence spectrometry in the characterization of high-boiling petroleum distillates. *Analytical Chemistry*, 1972, **44**, 2132.
- [91] McKay, J.F., Latham, D.R. Polyaromatic hydrocarbons in high-boiling petroleum distillates. Isolation by gel permeation chromatography and identification by fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1973, **45**, 1050.
- [92] E.A. Chipperfield, IARC Review on Bitumen Carcinogenicity, Bitumen Production and Uses in Relation to Occupational Exposures, IP 84-006, Institute of Petroleum. London, 1984.
- [93] M.F. Claydon (Ed.), Review of Bitumen Fume Exposures and Guidance on Measurement, CONCAWE Report 6/84, Oil Companies' European Organization for Environmental and Health Protection, Deen Haag, 1984.
- [94] Neumann, H.J., Kaschani, D.T., Wasser, H. Determination and content of polycyclic aromatic hydrocarbons in bitumen. *Luft und Betrieb*, 1977, **21**, 648.
- [95] Kaschani, D.T., Janssen, O., Neumann, H.J., Wisken, A.H. DGKM Berichte (1982), Forschungsbericht 242.
- [96] Brandt, H.C.A., De Groot, P.C., Molyneux, M.K.B., Tindle, P.E. Sampling and Analysis of Bitumen Fumes. *Anal. of Occup. Hyg.*, 1985, **29(1)**, 27-80.
- [97] U. Knecht, University of Giessen, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft, 11/1999, Germany.
- [98] Machado, M.L., Beatty, P.W., Fetzer, J.C., Glickman, A.H., McGinnis. E.L. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1993, 21, 492.
- [99] Ostman, C.E., Colmsjò, A.L., Sjóholm, E.A. *Fuel*, 1987, **66**, 720.
- [100] Wallcave, L. Skin tumorigenesis in mice by petroleum asphalts and coal-tar pitches of known polynuclear aromatic hydrocarbon content. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1971, **18**, 41.



### **3. I fumi del bitume**

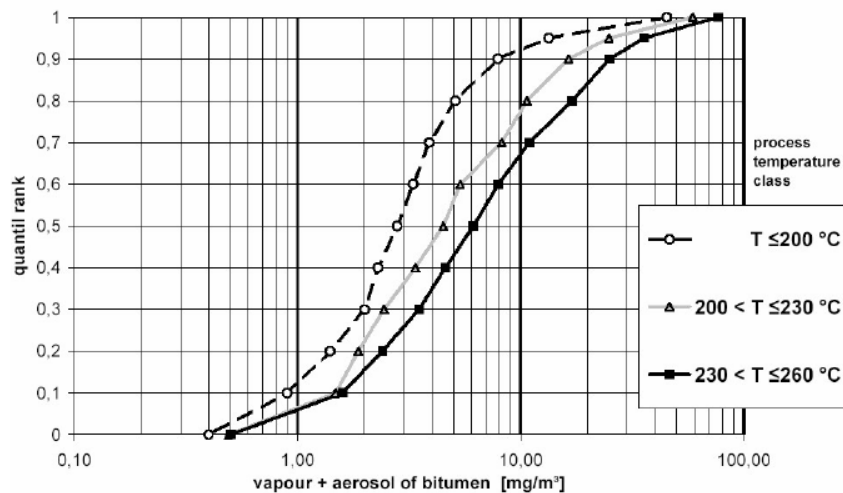
Il bitume contiene IPA fra quelli classificati pericolosi [1] in quantità estremamente ridotte (come descritto paragrafo 2.3.1), in quanto i processi di distillazione sotto vuoto, da cui principalmente si ottiene il bitume, assicurano la rimozione della massima parte di composti a basso peso molecolare, compresi gli idrocarburi policiclici aromatici contenenti da tre a sette anelli condensati. Tali ridotte quantità di IPA rendono estremamente basso il rischio associato al contatto con il bitume tal quale, ma poiché la quasi totalità dei processi di lavorazione e di posa in opera di prodotti bituminosi e asfaltici avviene a temperature relativamente elevate, è stato ampiamente indagato se in tale contesto esse possano rappresentare un potenziale problema. Durante il riscaldamento il bitume rilascia vapori, che raffreddandosi e condensando sotto forma di aerosol risultano arricchiti nei componenti più volatili presenti nel prodotto [2,3]. Bisogna anche considerare che il riscaldamento, specie se non controllato, può iniziare processi di cracking delle complesse strutture chimiche costituenti il bitume, portando alla formazione di quantità relativamente maggiori di IPA e di altre sostanze normalmente non presenti nel bitume stesso. In tali condizioni parte degli IPA, secondo la loro tensione di vapore e la temperatura a cui è sottoposto il prodotto, sono presenti in fase gassosa determinando il rischio di una esposizione professionale che può avvenire principalmente attraverso l'inalazione. Poiché i vapori generati dal bitume condensano a temperature differenti, l'esposizione riguarda sia il vapore propriamente detto che l'aerosol. Generalmente, ai fini di ricerca e di studio, i vapori e l'aerosol prodotti dal bitume a caldo vengono considerati insieme sotto il termine "fumi del bitume" [4].

Una volta raffreddato a temperatura ambiente, il condensato ottenuto dai fumi del bitume si presenta normalmente, a seconda delle caratteristiche del bitume e della temperatura a cui essi sono generati, come un liquido poco viscoso di colore ambrato o come un prodotto semisolido di colore marrone scuro [5].

#### **3.1 Produzione**

A livello operativo, la temperatura è il parametro che maggiormente influenza il livello di emissione di fumi da un bitume. Il German Bitumen Forum [6] ha recentemente pubblicato i risultati di uno studio relativo all'esposizione ai fumi del bitume, realizzato analizzando oltre 1200 campioni prelevati in situ tra il 1991 e il 2005. Gli autori riportano, per tre differenti

tipologie di prodotto corrispondenti a tre tipici intervalli di temperatura di lavorazione o posa in opera, il livello di emissioni registrato per ciascuna tipologia di prodotto. Dal grafico risultante, riportato in Figura 3.1, si nota un'evidente correlazione diretta tra il livello di emissioni e la temperatura di lavorazione del prodotto.



**Figura 3.1 – Distribuzione delle emissioni campionate per tre intervalli di temperatura tipicamente utilizzati nella lavorazione di tre tipologie di bitume: ( $T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ); ( $200 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ); ( $230 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [6].**

Va sottolineato inoltre che oltre al livello di emissione totale, risulta dipendente dalla temperatura anche il rapporto tra vapore e aerosol che costituiscono, insieme, i fumi del bitume. Più specificamente all'aumentare della temperatura del bitume aumenta la quantità di aerosol generato rispetto alla quantità di vapore. Tale dato risulta importante in quanto una larga parte degli IPA contenuti nei fumi del bitume si riscontrano nell'aerosol.

### 3.2 Generazione in laboratorio

A scopo di ricerca i fumi di bitume vengono normalmente generati in laboratorio. Se da un lato tale consuetudine permette di disporre in modo continuativo di sostanziali quantità di fumi di composizione relativamente costante, evitando i numerosi problemi connessi con la raccolta di fumi in situ, è comunque ampiamente riconosciuta la difficoltà di produrre in laboratorio fumi di bitume di composizione chimica simile a quella presentata dai campioni raccolti in situ. Ciò è principalmente dovuto alla grande influenza che i parametri come temperatura, tempo di

riscaldamento, pressione, velocità di mescolamento, impostati nel processo di generazione in laboratorio dei fumi hanno sulla composizione chimica di questi ultimi (1-3). È stato dimostrato [7], ad esempio, che l'emissione aumenta di un fattore 2 per ogni incremento della temperatura di 10-12 °C.

Bisogna inoltre sempre tenere presente la inevitabile variazione composizionale dei fumi generati in situ, associata con la tipologia di bitume utilizzato e con le oscillazioni di temperatura spesso dovute a una non accurata gestione dei processi di riscaldamento del prodotto (con conseguenti fenomeni di cracking).

Una tipica procedura, largamente utilizzata [5,8-9], prevede il riscaldamento del bitume, mescolato (almeno 200 giri al minuto) fino alla temperatura a cui si intende raccogliere i fumi; i fumi prodotti prima del raggiungimento della temperatura stabilita non vengono raccolti. Una volta raggiunta la temperatura, i fumi prodotti vengono inviati, per almeno 8 ore mediante un flusso d'aria (10L/min), in una serie di trappole raffreddate, dove condensano. In alternativa vengono utilizzati filtri su cui il fumo viene raccolto e condensato [10-12]. Sono stati sperimentati anche altri metodi per la generazione e la raccolta dei fumi, tra cui la sublimazione sotto vuoto [13].

Soprattutto per quanto riguarda la concentrazione degli IPA, la procedura utilizzata per la generazione dei fumi in laboratorio appare determinante: in uno studio del 2001 [14] viene dimostrato, ad esempio, che a seconda della procedura di generazione dei fumi può esserci una variazione di concentrazione di IPA (relativa, in tale lavoro, a solo 10 dei 16 IPA considerati inquinanti prioritari dall'EPA) pari al 500 %. In un recente lavoro è riportato, comunque, che nonostante l'aumento quantitativo totale, il profilo degli IPA (cioè il rapporto composizionale tra i singoli composti) rimane relativamente costante [15].

Un altro aspetto critico, scarsamente considerato nella letteratura scientifica, è la validazione per confronto con campioni prelevati in situ dei prodotti ottenuti in laboratorio. A tutt'oggi il solo lavoro di validazione di tale genere è quello riportato da Brandt *et al.* [16], relativo, comunque, alla frazione solubile in benzene, che contiene circa il 95 % degli IPA presenti. Gli autori riportano che il contenuto di IPA nei fumi di bitumi stradali e ossidati risulta simile e dipendente dalla quantità di fumi generati, a sua volta strettamente correlata alla temperatura di riscaldamento del bitume.

### 3.3 Caratteristiche chimiche

I fumi del bitume sono principalmente costituiti da composti organici alifatici, lineari e ciclici, con minori quantità di composti aromatici e di composti contenenti eteroatomi (sia aromatici sia alifatici). In Tabella 3.2 sono riportati, a titolo puramente illustrativo, gli analiti determinati qualitativamente per gascromatografia nei fumi generati a 316 °C da un bitume per impermeabilizzazione di tetti ("roofing asphalt")[9].

**Tabella 3.2 – Analiti organici qualitativamente determinati  
nei fumi di un bitume ossidato ("roofing asphalt").**

---

#### **Idrocarburi:**

Alcani C<sub>9</sub> - C<sub>27</sub>  
Alcheni/cicloalcani  
Benzeni C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>  
Indani C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>  
Indeni C<sub>0</sub> - C<sub>3</sub>  
Naftaleni C<sub>0</sub> - C<sub>5</sub>  
Bifenili C<sub>0</sub> - C<sub>2</sub>  
Fluoreni C<sub>0</sub> - C<sub>3</sub>  
Antraceni/fenantreni C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>  
Pireni/fluoranteni C<sub>0</sub> - C<sub>2</sub>  
Criseni/benz[a]antraceni C<sub>0</sub> - C<sub>2</sub>

#### **Composti organosolforati:**

Benzotiofeni C<sub>0</sub> - C<sub>9</sub>  
Dibenzo-/naftotiofeni C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>  
Tiofeni tricarbociclici ad anelli condensati C<sub>0</sub> - C<sub>1</sub>  
Idrossibenzentioli C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>

#### **Composti organici contenenti ossigeno:**

Benzofurani, C<sub>0</sub> - C<sub>2</sub>  
Dibenzofurani C<sub>0</sub> - C<sub>2</sub>  
Acetofenoni C<sub>0</sub> - C<sub>3</sub>  
Fluorenoni C<sub>0</sub> - C<sub>3</sub>  
Diidroindenoni C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>  
Cicloalchenoni C<sub>6</sub> - C<sub>11</sub>  
Diidrofuranoni  
Isobenzofuranoni C<sub>0</sub> - C<sub>3</sub>  
Fenoli C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>  
Naftoli C<sub>0</sub> - C<sub>2</sub>  
Furanoni C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>  
Chetoni C<sub>8</sub> - C<sub>22</sub>  
Acidi alcanoici C<sub>5</sub> - C<sub>14</sub>  
Acidi benzoici C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>

#### **Composti organici contenenti azoto:**

Carbazoli C<sub>0</sub> - C<sub>4</sub>

---

Si fa notare che per tale tipologia di bitume viene normalmente raccomandata una temperatura massima di riscaldamento pari a 274 °C [4,17] e che l'applicazione in Italia di questo prodotto è estremamente limitata, in quanto sostituito dalle membrane impermeabilizzanti.

Per quanto riguarda i singoli composti, l'attenzione è generalmente incentrata sugli IPA e sui loro derivati, per i quali più è alta la temperatura di riscaldamento del bitume, più alta è la loro concentrazione nelle sue emissioni. Questo è particolarmente vero [18] per gli IPA ad alto peso molecolare (4-6 anelli aromatici) tra i quali sono compresi alcuni composti la cui carcinogenicità e genotossicità è ampiamente riconosciuta. Tali IPA sono presenti, nelle emissioni, prevalentemente sotto forma di particolato e aerosol, mentre gli idrocarburi policiclici aromatici a basso peso molecolare (inferiore a 228 unità di massa atomica) si concentrano soprattutto nella fase vapore. [19].

In Tabella 3.3 , tratta da un significativo studio NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) del 2000, sono riportate le concentrazioni di una serie di composti policiclici aromatici (che comprendono anche gli IPA) determinate per via gascromatografica su condensati di fumi di bitume stradale (penetrazione 80-100) prelevati da serbatoi di stoccaggio e generati in laboratorio [5].

Nei fumi prelevati direttamente dal serbatoio di stoccaggio si nota la presenza soltanto di composti policiclici aromatici a due e tre anelli condensati, mentre nei fumi prodotti in laboratorio (a entrambe le temperature), risultano presenti, oltre a tali composti, anche quantità relativamente limitate di composti policiclici aromatici solforati a tre anelli condensati e, particolarmente, di IPA a due, tre e quattro anelli condensati. Come ci si aspetta, inoltre, nei campioni prodotti in laboratorio la concentrazione degli IPA a quattro anelli condensati risulta direttamente correlata alla temperatura. Si nota inoltre come, a parità di temperatura, i fumi generati in laboratorio presentino una concentrazione inferiore di IPA a due anelli condensati, rispetto ai fumi campionati dal serbatoio di stoccaggio.

**Tabella 3.3 – Concentrazione di composti policiclici aromatici nel condensato da fumi di bitume stradale**

Analita	Laboratorio		Serbatoio
	149 °C	316 °C	149 °C
Naftalene	1.6	0.1	2.1
Acenaftene	0.03	—	0.12
Fluorene	0.22	0.09	0.12
Fenantrene	0.47	0.27	0.15
Antracene	0.46	0.03	0.13
Fluorantene	0.02	—	—
Pirene	0.03	0.07	—
Crisene	0.02	—	—
Benz[a]antracene, Benz[a]crisene	—	0.11	—
Metilnaftaleni	5.2	0.4	4.90
Metilfluoreni	0.36	0.16	0.17
Metilfenantreni, Metilantraceni	1	1.4	0.22
Metilpireni, Metilfluoranteni	—	0.15	—
Metilcriseni	—	0.11	—
Dibenzotiofene	0.57	0.24	0.09
Metildibenzotiofeni	1.1	0.72	0.15
Alchildibenzotiofeni C <sub>2</sub>	1.3	1.1	0.17
Alchildibenzotiofeni C <sub>3</sub>	0.88	0.85	0.1
Benzo[a]naftotiofeni	0.03	0.12	—
Metilbenzo[b]naftotiofeni	0.06	0.33	—
Alchilbenzo[b]naftotiofeni C <sub>2</sub>	0.04	0.35	—
Alchilbenzo[b]naftotiofeni C <sub>3</sub>	0.03	0.37	—

### 3.4 Conclusioni

La natura fisica e la composizione chimica dei fumi prodotti a caldo dal bitume non è, a tutt'oggi, stata completamente chiarita. Da un punto di vista composizionale sono state identificate, mediante tecniche analitiche strumentali, le classi di composti normalmente presenti,

ma non i singoli composti, tranne che per quanto riguarda i principali IPA e altri composti policicli aromatici. I parametri operativi utilizzati, l'accuratezza degli operatori nel processo di riscaldamento e nel mantenimento a caldo dei prodotti bituminosi, l'origine e provenienza del bitume introducono, nella composizione chimica dei fumi del bitume una variabilità relativamente ampia e difficilmente razionalizzabile. Tale variabilità composizionale si riscontra anche nella generazione dei fumi in laboratorio, dove i parametri più critici, oltre alla temperatura, appaiono il mescolamento e la scelta del sistema di raccolta dei fumi (trappole o filtri). Le tecniche di generazione dei fumi in laboratorio, quindi, devono essere probabilmente migliorate e standardizzate per riprodurre in modo affidabile la composizione di quelli generati in situ.

## Riferimenti

- [1] M.F. Claydon (Ed.), Review of Bitumen Fume Exposures and Guidance on Measurement, CONCAWE Report 6/84, Oil Companies' European Organization for Environmental and Health Protection, Deen Haag, 1984.
- [2] International Programme on Chemical Safety. Asphalt (bitumen). World Health Organization. Concise international chemical assessment document 59. Geneva, Switzerland WHO, 2004.
- [3] IPCS (2002). Asphalt. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 0612.
- [4] NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Criteria for a recommended standard: occupational exposure to asphalt fumes. Cincinnati, OH, US Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health (DHEW (NIOSH) Publication No. 78-106; NTIS Publication No. PB-277-333). 1977.
- [5] NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Health effects of occupational exposure to asphalt. NIOSH, Cincinnati, Ohio, 2000. DHHS (NIOSH) Publication No. 2001-110
- [6] Reinhold, R.H.L., Musanke, U., Kolmsee, K., Prieß, R., Zoubek, G., Breuer, D. The German Bitumen Forum. Cooperation in partnership. *Ann. Occup. Hyg.*, 2006, **50(5)**, 459-468.
- [7] Brandt, H.C.A., de Groot, P.C. A laboratory rig for studying aspects of worker exposure to bitumen fumes. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1999, **60**, 182-190.
- [8] Niemeier, R.W., Thayer, P.S., Menzies, K.T., Von Thuna, P., Moss, C.E., Burg, J. A comparison of the skin carcinogenicity of condensed roofing asphalt and coal tar pitch fumes. In: Cooke M, Dennis AJ, eds. Polynuclear aromatic hydrocarbons: a decade of progress. Tenth International Symposium on polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Columbus, OH: Battelle Press, 1988. pp. 609-647.
- [9] Lunsford, R.A., Cooper, C.V. Characterization of petroleum asphalt fume fractions by gas chromatography/mass spectrometry. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, Ohio, 1989.



- [10] NIOSH (1984) *NIOSH manual of analytical methods*, 3rd ed. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) 84-100).
- [11] NIOSH (1994) *NIOSH manual of analytical methods*, 4th ed. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) 94-113).
- [12] NIOSH (1998) *NIOSH manual of analytical methods. Supplement 2*. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) Publication No. 98-119).
- [13] Ostman, C.E., Colmsjò, A.L., Sjöholm, E.A. The effects of deuteration on Shpol'skii spectra of some polyaromatic compounds. *Fuel*, 1987, **66**, 1 720.
- [14] Ekström, L.G., Kriech, A., Bowen, C., Johnson, S., Breuer, D. International studies to compare methods for personal sampling of bitumen fumes. *J. Environ. Monit.*, 2001, **3**, 439-445.
- [15] U. Knecht. Commercial bitumen. PAH mass contents and the behaviour of emissions depending on temperature under standardized conditions. University of Giessen, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft, Germany, 1999.
- [16] Brandt, H.C.A., De Groot, P.C., Molineux, M.K.B., Tindie, P.E. Sampling and analysis of bitumen fumes. *Ann. Occup. Hyg.*, 1985, **29(1)**, 27.
- [17] AREC (1999) Comments of the Asphalt Roofing Environmental Council on NIOSH's September 1998 hazard review document: Health effects of occupational exposure to asphalt. The Asphalt Institute, Asphalt Roofing Manufacturers' Association, National Roofing Contractors Association, Roof Coating Manufacturers' Association.
- [18] Concawe. Bitumens and bitumen derivatives. Report No. 92/104. Concawe, Brussels, Belgium, 1992.
- [19] Kitto, A.M., Pirbazari, M., Badriyha, B.N., Ravindran, V., Tyner, R., Synolakis, C.E. Emissions of volatile and semi-volatile organic compounds and particulate matter from hot asphalts. *Environmental Hygiene* , 1997, **18**, 121-138.

## **4. Metodi analitici per la determinazione della esposizione professionale ai fumi di bitume**

Numerose sono le metodologie analitiche che permettono di valutare l'esposizione professionale al bitume e particolarmente ai suoi fumi. Nei due paragrafi successivi verranno illustrati i principali metodi analitici di tipo chimico e biologico, con particolare attenzione a quelli validati e ampiamente utilizzati in differenti studi. Per un esame più approfondito, si rimanda alla letteratura citata alla fine del presente Capitolo.

### **4.1 Analisi chimiche**

I due metodi certamente adottati utilizzano come parametro di esposizione il particolato totale (indicato come TP dall'inglese Total Particulate) e/o la sua frazione solubile in benzene (BSP dall'inglese Benzene Soluble Particulate). I metodi NIOSH 0500 [1, 2], NIOSH 5023 [1] e NIOSH 5042 [3] sono basati sulla determinazione di tali analiti e vengono comunemente utilizzati. Il primo metodo permette la determinazione del TP raccolto su filtro in polivinilcloruro (PVC), il secondo metodo determina il BSP, mediante solubilizzazione in benzene del particolato raccolto su filtro in politetrafluoroetilene (PTFE), mentre nel metodo NIOSH 5023 entrambe le determinazioni si effettuano dal medesimo filtro in PTFE.

Tali metodi, pur godendo di un'ampia diffusione, anche in virtù della semplicità e immediatezza della raccolta del campione e della analisi chimica relativa, non permettono di quantificare l'esposizione a un singolo composto chimico (o a una singola classe di composti chimici) e di conseguenza non rendono possibile la correlazione tra agenti causali specifici e effetti. Bisogna inoltre tenere conto, nella valutazione dei risultati, che tali metodi non sono selettivi per i fumi del bitume, quindi qualsiasi altra polvere o aerosol presente nell'ambiente di raccolta costituirà una interferenza.

Metodi analitici strumentali sono stati ampiamente utilizzati per la determinazione degli IPA, sia totali sia di singoli composti come acenafilene, antracene e naftalene, dei composti policiclici aromatici totali [2, 5] e di altri composti solforati. Comunque, se si escludono il naftalene e IPA a tre anelli aromatici, per molte tecniche strumentali la complessità composizionale dei fumi del bitume (in cui sono presenti, tra gli altri, molti isomeri di idrocarburi policiclici aromatici alchilati, insieme con composti policiclici aromatici solforati e ossigenati), rende estremamente

ardua la risoluzione ottimale dei composti e di conseguenza la loro quantificazione, e frequentemente perfino la loro accurata identificazione [4].

#### **4.2 Analisi biologiche**

L'analisi biologica, se offre il vantaggio di fornire dati rappresentativi dell'assorbimento dovuto all'esposizione, soffre della soggettività del risultato ottenuto, su cui possono interferire numerosi elementi ambientali e legati allo stile di vita individuale.

Per l'analisi biologica vengono in genere utilizzati biomarker presenti in fluidi corporei facilmente campionabili. Come marker biologico per l'esposizione agli IPA viene spesso utilizzato l' 1-idrossipirene urinario [7-15] o tioeteri urinari [7,16-19], questi ultimi spesso con risultati contraddittori dovuti al tabagismo e alle abitudini alimentari. L'utilizzazione di entrambi questi marker è comunque discussa, in quanto per i bassi livelli di concentrazione di IPA presenti nei fumi del bitume i cofattori di esposizione possono risultare particolarmente rilevanti.

Sono stati inoltre utilizzati, anche se con relativo successo, come indicatori generali di esposizione ai fumi del bitume, la presenza di addotti del DNA e proteici [20-23] e l'incremento di danni ossidativi nella struttura del DNA nelle cellule ematiche [21, 24-26].

## Riferimenti

- [1] NIOSH (1984) *NIOSH manual of analytical methods*, 3rd ed. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) 84-100).
- [2] NIOSH (1994) *NIOSH manual of analytical methods*, 4th ed. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) 94-113).
- [3] NIOSH (1998) *NIOSH manual of analytical methods. Supplement 2*. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) Publication No. 98-119).
- [4] NIOSH (2000) *Hazard review: health effects of occupational exposure to asphalt*. Cincinnati, OH, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) Publication No. 2001-110).
- [5] Neumeister, C.E., Olsen, L.D., Dollberg, D.D. Development of a flow-injection fluorescence method for estimation of total polycyclic aromatic compounds in asphalt fumes. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 2003, **64**, 618-624.
- [6] Hatjian, B.A., Edwards, J.W., Williams, F.M., Harrison, J., Blain, P.G. *Risk assessment of occupational exposure to bitumen fumes in the road paving and roofing industries*. Pacific Rim Conference on Occupational and Environmental Health, Sydney, Australia, 4-6 October, 1995.
- [7] Hatjian, B.A., Edwards, J.W., Harrison, J., Williams, F.M., Blain, P.G. Ambient, biological, and biological effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Toxicology Letters*, 1995, **77**, 271-279.
- [8] Hatjian, B.A., Edwards, J.W., Williams, F.M., Harrison, J., Blain, P.G. Risk assessment of occupational exposure to bitumen fumes in the road paving and roofing industries. *Journal of Occupational Health and Safety Australia–New Zealand*, 1997, **13(1)**, 65-78.
- [9] Toraason, M., Bohrman, J.S., Elmore, E., Wyatt, G., McGregor, D., Willington, S.E., Zajac, W. Inhibition of intercellular communication in Chinese hamster V79 cells by

- fractionated asphalt fume condensates. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1991, **34**, 95-102.
- [10] Toraason, M., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mathias, P., Werren, D., DeBord, D.G., Reid, T.M. DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust and/or asphalt fume exposure. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2001, **74**, 396-404.
- [11] Toraason, M., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mathias, P., Werren, D., Olsen, L.D., Neumeister, C.E., Mathews, E.S., Cheever, K.L., Marlow, K.L., DeBord, D.G., Reid, T.M. DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coaltar pitch dust and/or asphalt fume exposure. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2002, **75**, 279.
- [12] Levin, J.O., Rhen, M., Sikstrom, E. Occupational PAH exposure: urinary 1-hydroxypyrene levels of coke oven workers, aluminium smelter pot-room workers, road pavers, and occupationally non-exposed persons in Sweden. *Sci Total Environ.*, 1995, **163(1-3)**, 169-177.
- [13] Levin, J.O., Järholm, B. Asphalt fumes: exposure to PAH and amines. *Am. J. Ind. Med.*, 1999, **Suppl 1**, 147-148.
- [14] Järholm, B., Nordstrom, G., Hogstedt, B., Levin, J.O., Wahlstrom, J., Ostman, C. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and genotoxic effects on nonsmoking Swedish road pavement workers. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1999, **25(2)**, 131-136.
- [15] Burgaz, S., Erdem, O., Karahalil, B., Karakaya, A.E. Cytogenetic biomonitoring of workers exposed to bitumen fumes. *Mutat. Res.*, 1998, **419(1-3)**, 123-130.
- [16] Pasquini, R., Monorca, S., Scassellati Sforzolini, G., Savino, A., Bauleo, F.A., Angeli, G. Urinary excretion of mutagens, thioethers and D-glucaric acid in workers exposed to bitumen fumes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1989; **61**, 335-340.
- [17] Burgaz, S., Bayhan, A., Karakaya, A.E. Thioether excretion of workers exposed to bitumen fumes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1988, **60(5)**, 347-349.
- [18] Lafuente, A., Mallol, J. Urinary thioethers in workers exposed to the asphalt: an impairment of glutathione S-transferase activity? *J. Toxicol. Environ. Health*, 1987, **21(4)**, 533-534.

- [19] Burgaz, S., Borm, P.J., Jongeneelen, F.J. Evaluation of urinary excretion of 1-hydroxypyrene and thioethers in workers exposed to bitumen fumes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1992, **63(6)**, 397-401.
- [20] Lee, B.M., Baoyun, Y., Herbert, R., Hemminki, K., Perera, F.P., Santella, R.M. Immunologic measurement of polycyclic aromatic hydrocarbon-albumin adducts in foundry workers and roofers. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1991, **17**, 190-194.
- [21] Fuchs, J., Hengstler, J.G., Boettler, G., Oesch, F. Primary DNA damage in peripheral mononuclear blood cells of workers exposed to bitumen-based products. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1996, **68(3)**, 141-146.
- [22] Herbert, R., Marcus, M., Wolff, M.S., Perera, F.P., Andrews, L., Godbold, J.H. Detection of adducts of deoxyribonucleic acid in white blood cells of roofers by <sup>32</sup>P-postlabeling. Relationship of adduct levels to measures of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1990, **16(2)**, 135-143.
- [23] Herbert, R., Marcus, M., Wolff, M.S., Perera, F.P., Andrews, L., Godbold, J.H. A pilot study of detection of DNA adducts in white blood cells of roofers by <sup>32</sup>P-postlabelling. *IARC Sci. Publ.*, 1990, **104**, 205-214.
- [24] Toraason, M., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mathias, P., Werren, D. DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust and/or asphalt fume exposure. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2001, **74(6)**, 396-404.
- [25] Toraason, M., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mathias, P., Werren, D. DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust and/or asphalt fume exposure. Erratum. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2002, **75**, 279.
- [26] Reid, T., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mierz, J., Werren, D. Assessment of DNA damage in workers exposed to roofing asphalt. *Toxicologist*, 2000, **54**, 230.

## **5. Esposizione professionale ai fumi di bitume**

### **5.1 Operatori esposti**

Si stima che i lavoratori potenzialmente esposti ai fumi del bitume siano oltre 200.000 in Europa occidentale [1-3] e circa 350.000 negli USA [4-5]. I principali settori occupazionali interessati sono quello stradale (che include la realizzazione e la manutenzione delle pavimentazioni stradali e gli impianti di produzione di conglomerato) e quello delle impermeabilizzazioni.

Nonostante le molte difficoltà nella valutazione della esposizione professionale, connesse con la co-esposizione ad altri agenti (come, ad esempio, i gas esausti dei motori diesel) e con le condizioni ambientali presenti sul sito lavorativo (velocità del vento, temperatura, ecc.), l'analisi dei numerosi dati di letteratura indicherebbe una maggiore potenzialità di esposizione per le attività di pavimentazione di aree calpestabili (con asfalto colato) e di impermeabilizzazione e sigillatura (quando eseguite con bitumi ossidati) mentre le attività di produzione del conglomerato a caldo e di realizzazione e manutenzione delle pavimentazioni stradali godrebbero di un potenziale di esposizione relativamente minore [1].

### **5.2 Vie di esposizione**

L'esposizione ai fumi del bitume avviene principalmente per inalazione diretta e per contatto dermico con i fumi condensati. Storicamente, l'attenzione dei ricercatori è stata incentrata sulla esposizione occupazionale per inalazione, ma negli ultimi anni si è però assistito a un crescente interesse verso l'esposizione per via cutanea. Anche se non è ancora del tutto chiara quale sia l'entità dell'assorbimento degli IPA attraverso la pelle [6] e nonostante i metodi di valutazione dell'esposizione cutanea appaiano spesso carenti nel correlare la concentrazione di IPA depositata sulla pelle con quella di biomarker quantitativamente indicativi della loro penetrazione e del loro effetto sull'organismo, alcuni studi relativi al settore delle pavimentazioni stradali suggeriscono che l'esposizione per via cutanea agli IPA contenuti nei fumi del bitume possa rappresentare fino all'80 % della esposizione totale cui sono esposti gli operatori [7-9].

### **5.3 Livelli e limiti di esposizione**

I parametri convenzionalmente più utilizzati [10] per la valutazione dell'esposizione professionale ai fumi del bitume sono il particolato solido totale (TPM, Total Particulate Matter), la sua frazione solubile in benzene (BSM, Benzene Soluble Matter) e il materiale organico totale

(TOM, Total Organic Matter). Di conseguenza, i limiti di esposizione professionale ai fumi del bitume sono stati generalmente espressi in TPM o BSM, mentre negli ultimi anni sempre più frequentemente viene usato il TOM per la valutazione dei livelli di esposizione [11-14], nonostante alcune perplessità riscontrate nei risultati ottenuti in alcune indagini interlaboratorio [15].

Al fine della valutazione della esposizione professionale per inalazione e per via cutanea il campionamento dei fumi del bitume viene eseguito direttamente sugli operatori, mediante uso di filtri tarati attraverso i quali viene fatto passare un volume determinato di aria (personal-breathing zone air samples) o mediante prelevamento e confronto del materiale depositato su una determinata zona di pelle all'inizio e alla fine del turno lavorativo (pre- and post-shift skin wipe samples).

Basandosi prevalentemente su effetti da esposizione acuta, un certo numero di stati, specie negli ultimi anni, ha specificato limiti di esposizione professionale ai fumi del bitume. In molte nazioni, comunque, non vi sono limiti specifici per i fumi del bitume e si fa riferimento a limiti più generici applicati a differenti lavorazioni e pratiche industriali o alle raccomandazioni dell'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). In Tabella 5.1 vengono riportati i limiti di esposizione professionale ai fumi del bitume per alcune Nazioni e Organizzazioni, riferiti a una media ponderata di 8 ore lavorative (8 h TWA, Time Weighted Average).

**Tabella 5.1 – Limiti di esposizione professionale ai fumi del bitume.**

	<b>Concentrazione (mg/m<sup>3</sup>)</b>
Regno Unito [16]	5,0 (Particolato solido totale)
Norvegia [17]	5,0 (Particolato solido totale)
Danimarca [18]	1,0 (Frazione solubile in cicloesano del Particolato solido totale)
Olanda [19]	5,0 (Particolato solido totale)
ACGIH [20]	0,5 (Frazione solubile in benzene dell'aerosol inalabile)

Per l'Italia, in mancanza di un riferimento legislativo nazionale, i limiti ACGIH dovrebbero essere recepiti nel CCNL di settore.



#### **5-4 Cinetica e metabolismo**

Come già descritto, i fumi del bitume sono una miscela complessa; di conseguenza il loro comportamento farmacocinetico sarà strettamente dipendente dalla loro composizione e varierà in funzione delle proprietà dei singoli costituenti e delle loro mutue interazioni [21].

È stata comunque studiata la cinetica di alcuni composti presenti nei fumi del bitume, tra i quali gli IPA [22]. In dipendenza dalla viscosità della matrice e dalle loro dimensioni, gli idrocarburi policiclici aromatici possono essere assorbiti attraverso l'epitelio del tratto respiratorio e attraverso la pelle, che rappresentano insieme le due maggiori vie di assorbimento durante l'esposizione professionale. In genere il metabolismo ossidativo degli IPA coinvolge l'eossidazione dei doppi legami, il riarrangiamento e l'idratazione degli epossidi, producendo rispettivamente fenoli e dioli, e la coniugazione di tali composti ossidrilati con glutadione, con solfato o con acido glucoronico. La maggior parte dei prodotti metabolici sono inattivi e non causano danni, ma alcuni sono carcinogenici. Dopo l'assorbimento e la distribuzione nei tessuti, specialmente in quelli adiposi, i metaboliti vengono eliminati dall'organismo con l'urina e le feci [23].

Studi specifici, relativi all'assorbimento cutaneo e per inalazione, sono stati condotti su lavoratori in situ, animali, su volontari e su espianti di pelle umana.

Knecht *et al.* [24] hanno studiato l'assorbimento cutaneo e per inalazione su un gruppo di volontari maschi non fumatori e non esposti professionalmente ai fumi del bitume. Utilizzando una camera di esposizione i volontari sono stati esposti per 8 ore a fumi del bitume ( $20 \text{ mg/m}^3$ , generato a  $200 \text{ °C}$ ) ed è stata valutata l'esposizione interna attraverso l'analisi dei metaboliti di pirene, crisene e fenantrene presenti nelle urine raccolte nelle 24 ore successive all'inizio dell'esposizione. Della quantità totale di metaboliti dei tre IPA, pari a circa  $1150 \text{ ng/g}$  di creatina, oltre il 50 % appare imputabile alla sola esposizione dermica.

Utilizzando campionatori personali e cerotti dermici applicati su operatori del settore della pavimentazione stradale McClean *et al.* [25] hanno valutato l'esposizione per inalazione e dermica relativa al pirene. La quantità totale assorbita di tale IPA è poi stata valutata attraverso l'analisi dell'1-idrossipirene escreto con le urine. Gli autori calcolano, sulla base dei risultati, che l'impatto dell'esposizione dermica è fino a otto volte maggiore di quello dell'esposizione per inalazione. In questo studio si nota anche un certo effetto di accumulo (o una farmacocinetica più lenta) associato all'esposizione dermica, in quanto quella eventualmente avvenuta nelle 32 ore

precedenti alla esposizione monitorata sembra avere un effetto statisticamente significativo sulla concentrazione del metabolita escreto con le urine.

La biodisponibilità dermica e sistemica di IPA contenuti in matrici idrocarburiche a differente viscosità è stata studiata in vivo, su cavie da laboratorio e in vitro su espianti di pelle umana [26-27]. Utilizzando benzo[a]pirene marcato isotopicamente e aggiunto alle diverse matrici (tra cui il bitume) e monitorando i suoi addotti con il DNA, si è riscontrata una maggiore biodisponibilità dell'IPA, testimoniata dalla maggiore quantità di addotti riscontrata nella pelle e nel sangue, quando disperso in matrici a bassa viscosità e ad alta aromaticità. La biodisponibilità dell'IPA in oggetto e la presenza degli addotti del DNA è risultata estremamente bassa nel caso del bitume, a causa della sua elevata viscosità. Ovviamente negli studi eseguiti utilizzando condensato di fumi di bitume [28], che presenta una bassa viscosità, si riscontra una maggiore biodisponibilità del benzo[a]pirene e una maggiore presenza dei suoi addotti con il DNA.

## Riferimenti

- [1] Boffetta, P., Burstyn, I., Partanen, T., Kromhout, H., Svane, O., Langard, S., *et al.* Cancer mortality among European asphalt workers: An international epidemiological study. II. Exposure to bitumen fume and other agents. *Am. J. Ind. Med.*, 2003, **43(1)**, 28-39.
- [2] Boffetta, P., Burstyn, I., Partanen, T., Kromhout, H., Svane, O., Langard, S., *et al.* Cancer mortality among European asphalt workers: An international epidemiological study. I. Results of the analysis based on job titles. *Am. J. Ind. Med.*, 2003, **43(1)**, 18-27.
- [3] Burstyn, I., Kromhout, H., Kauppinen, T., Heikkilä, P., Boffetta, P. Statistical modelling of the determinants of historical exposure to bitumen and polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers. *Annals of Occupational Hygiene*, 2000, **44(1)**, 43-56.
- [4] NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Health effects of occupational exposure to asphalt. NIOSH, Cincinnati, Ohio, 2000.
- [5] WHO. Cicad. Concise International Chemical Assessment Document 59. ASPHALT (BITUMEN). World Health Organization, Geneva, 2006.
- [6] Montizaan, G.K. Integrated criteria document Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH): Effects of 10 selected compounds. National Institute of Public Health & Environmental Protection; Appendix to report 758474007. 1989.
- [7] McClean, M.D., Rinehart, R.D., Ngo, L., Eisen, E.A., Kelsey, K.T., Wiencke, J.K., Herrick, R.F. Urinary 1-hydroxypyrene and polycyclic aromatic hydrocarbon exposure among asphalt paving workers. *Ann Occup. Hyg.*, 2004, **48(6)**, 565-578.
- [8] Vaananen, V., Hameila, M., Kalliokoski, P., Nykyri, E., Heikkila, P. Dermal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among road pavers. *Ann Occup. Hyg.*, 2005, **49(2)**, 167-178.
- [9] Burstyn, I., Ferrari, P., Wegh, H., Heederik, D., Kromhout, H. Characterizing worker exposure to bitumen during hot mix paving and asphalt mixing operations. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 2002, **63(3)**, 293-9
- [10] Concawe. Assessment of personal inhalation exposure to bitumen fume. Guidance for monitoring benzene-soluble inhalable particulate matter. Report No. 7/02. Concawe, Brussels, Belgium, 2002.

- [11] Binet, S., Bonnet, P., Brandt, H., Castegnaro, M., Delsaut, P., Fabries, J.F. Development and validation of a new bitumen fume generation system which generates polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations proportional to fume concentrations. *Ann. Occup. Hyg.*, 2002, **46(7)**, 617-628.
- [12] Burstyn, I., Kromhout, H., Boffetta, P. Literature review of levels and determinants of exposure to potential carcinogens and other agents in the road construction industry. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 2000, **61(5)**, 715-726.
- [13] Boogaard, P.J., Urbanus, J.H. Assessment of asphalt workers' dermal exposure. Letter. *Ann. Occup. Hyg.*, 2005, **49(1)**, 93.
- [14] Kriech, A.J., Kurek, J.T., Wissel, H.L., Osborn, L.V., Blackburn, G.R. Evaluation of worker exposure to asphalt paving fumes using traditional and nontraditional techniques. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 2002, **63(5)**, 628-635.
- [15] Ekstrom, L.G., Kriech, A., Bowen, C., Johnson, S., Breuer, D. International studies to compare methods for personal sampling of bitumen fumes. *J. Environ. Monit.*, 2001, **3(5)**, 439-445.
- [16] Health and Safety Executive. EH40/2005 Workplace exposure limits. Containing a list of workplace exposure limits for use with the Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002 (as amended). Suffolk, the United Kingdom. HSE Health and Safety Executive; 2005.
- [17] Arbejdstilsynet. Administrative normer for forurensning i arbejdsatmosfaere 2003. 2003.
- [18] Arbejdstilsynet. Graensevaerdier for stoffer og materialer. Copenhagen, Denmark. 2005.
- [19] Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid (SZW). Nationale MAC-lijst 2006. The Hague, The Netherlands: Sdu, Servicecentrum. 2006.
- [20] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Guide to occupational exposure values 2006. Cincinnati, OH, USA. 2006.
- [21] WHO International Programme on Chemical Safety. World Health Organization. Concise international chemical assessment document Asphalt (bitumen), 59. Geneva, Switzerland, 2004.
- [22] Syracuse Research Corporation Monograph on human exposure to chemicals in the workplace: Asphalt. Final report prepared for Division of Cancer Etiology, National Cancer Institute, Bethesda, MD, July. Syracuse, NY, Syracuse Research Corporation, Center for Chemical Hazard Assessment (Contract No. 1-CP-26002-03). 1985.

- [23] WHO International Programme on Chemical Safety. Environmental health criteria. Selected nonheterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva, Switzerland, 2002.
- [24] Knecht, U., Walter, D., Woitowitz, H. Untersuchungen zur dermalen resorption von bitumen-emissionen. Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft. *J. Human-experimentelle*, 2001, **61**, 503-506.
- [25] McClean, M.D., Rinehart, R.D., Ngo, L., Eisen, E.A., Kelsey, K.T., Wiencke, J.K., *et al.* Urinary 1-hydroxypyrene and polycyclic aromatic hydrocarbon exposure among asphalt paving workers. *Ann. Occup. Hyg.*, 2004, **48(6)**, 565-578.
- [26] Potter, D., Booth, E.D., Brandt, H.C.A., Loose, R.W., Priston, R.A.J., Wright A.S., *et al.* Studies on the dermal and systemic bioavailability of polycyclic aromatic compounds in high viscosity oil products. *Arch. Toxicol.*, 1999, **73(3)**, 129-140.
- [27] Brandt, H.C., Booth, E.D., de Groot, P.C., Watson, W.P. Development of a carcinogenic potency index for dermal exposure to viscous oil products. *Arch. Toxicol.*, 1999, **73(3)**, 180-188.
- [28] Genevois, C., Brandt, H.C.A., Bartsch, H., Obrecht-Pfkumio, S., Wild, C.P., Castegnaro, M. Formation of DNA adducts in skin, lung and lymphocytes after skin painting of rats with undiluted bitumen or coal-tar fume condensates. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1996, **8**, 75-92.

## **6. Studi di laboratorio su mammiferi e in vitro**

Numerosi sono gli studi e le pubblicazioni scientifiche relativi alla tossicità e ai potenziali effetti carcinogenici e genotossici associati al bitume e in particolar modo ai suoi fumi, basati su sperimentazioni animali *in vivo* o *in vitro*. Molti di tali studi sono stati recentemente rivisti e valutati da diverse organizzazioni nazionali e internazionali [1-3].

Mentre gli studi di laboratorio meno recenti riguardano l'esposizione sia al bitume tal quale (realizzata per applicazione dermica e iniezioni subcutanee e intramuscolari), sia ai suoi fumi, negli ultimi anni l'attenzione dei ricercatori si è incentrata per lo più sui fumi del bitume, che sicuramente rappresentano la via di esposizione professionale più importante e meno controllabile. In tale ambito le principali vie di esposizione utilizzate sono state e sono tuttora l'inalazione diretta e l'applicazione dermica del condensato dei fumi.

A causa della evidente difficoltà di ottenere sufficienti quantità di fumi del bitume in situ, nella maggior parte degli studi sono stati utilizzati fumi e condensati di fumi ottenuti in laboratorio. Come già illustrato nel capitolo 3, spesso è stata messa in discussione [4-6] la rappresentatività dei fumi generati in laboratorio, la cui composizione, specie nel caso di fumi generati al di sopra di 230 °C, può presentare differenze significative rispetto ai fumi prodotti in situ. Attualmente, è comunque possibile riprodurre in laboratorio, in modo relativamente accurato, il processo di riscaldamento del bitume utilizzato in situ, ottenendo fumi qualitativamente comparabili da un punto di vista composizionale [7-8]. Si sottolinea che la rappresentatività composizionale è alla base di qualsiasi studio teso a valutare, con prove di laboratorio o in vitro, il rischio connesso all'esposizione professionale a una miscela di composti chimici.

### **6.1 Irritazione e sensibilizzazione**

Gran parte degli studi relativi a fenomeni di irritazione e sensibilizzazione causati da esposizione al bitume tal quale risalgono agli ultimi decenni del secolo scorso. In tali lavori vengono utilizzati l'applicazione dermica e oculare (il Draize Skin test e il Draize Eye test, rispettivamente) di materiale non diluito. Da tali studi [9-10], eseguiti su cavie, conigli o topi, risulta generalmente un livello di irritazione minimo e nessuna reazione di tipo allergico [2]. Dati relativi ai fenomeni di irritazione e sensibilizzazione sono inoltre, spesso, riportati come effetti secondari o collaterali in lavori incentrati sulla tossicità acuta e cronica o sulla potenziale carcinogenicità del bitume e dei suoi fumi, e come tali valutati soltanto marginalmente.

## 6.2 Tossicità acuta e cronica

Indagini specifiche sulla tossicità acuta e cronica (o subcronica) dei fumi del bitume sono relativamente poco numerose. Gran parte di questi studi risalgono agli ultimi decenni del secolo scorso e sono stati approfonditamente rivisti e valutati da organismi nazionali e internazionali come NIOSH, IARC e IPCS [11-13].

Per quanto riguarda gli studi più recenti, si riscontrano evidenze discordanti relativamente alla tossicità acuta associata alla inalazione di fumi del bitume. Sikora *et al.* [14] riportano irritazione neurogenica nasale in ratti esposti per cinque giorni a fumi di bitume ( $16 + 8 \text{ mg/m}^3$ ) non meglio specificati, in contrasto con quanto rilevato in alcuni studi relativi a tossicità subcronica e cronica, dove non vengono riscontrate, in ratti, infiammazioni nasali causate dall'esposizione prolungata a quantità comparabili di fumi di bitume [15-16]. L'inalazione di fumi generati da bitume stradale ( $15 \div 70 \text{ mg TPM/m}^3$ , 5 giorni) non causerebbe, inoltre, nei ratti, infiammazione polmonare acuta [17-18], che al contrario sarebbe associata alla instillazione intratracheale di una soluzione di condensato di fumi di bitume della medesima tipologia [19].

Anche relativamente agli studi concernenti la tossicità cronica e subcronica si riscontra una certa discrepanza nei risultati riportati. In molti studi, inoltre, i dati di esposizione risultano carenti, rendendo i risultati scarsamente confrontabili.

In alcuni studi recenti [15,20] su ratti Wistar esposti per inalazione nasale a fumi di bitume generati in laboratorio da condensato riscaldato a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  per un periodo di 14 settimane (5 ore al giorno, 5 giorni a settimana) non vengono riscontrati effetti di tossicità né aumento di mortalità negli animali esposti a concentrazioni pari a 4 e  $20 \text{ mg THC/m}^3$ , mentre in quelli esposti a concentrazioni notevolmente superiori ( $100 \text{ mg THC/m}^3$ ) si nota un calo di peso corporeo e un aumento dei cambiamenti istopatologici nelle cavità nasali e paranasali. In ricerche [21-22] relative a periodi più prolungati (21 – 24 mesi, associabili a tossicità cronica) di esposizione per inalazione a fumi di bitume di differente tipologia, gli animali di laboratorio mostrano lo sviluppo di sintomi di polmonite, bronchite e enfisema. In particolare, nel caso di esposizione a fumi generati da bitume ossidato [22] sono riportate evidenze di fibrosi polmonare, metaplasia epiteliale bronchiale e bronchiectasie.

Relativamente all'esposizione dermica a lungo termine (19-22 mesi) a soluzioni di condensato di fumi di bitume di differente tipologia, i pochi lavori pubblicati [23-25], risalenti agli ultimi decenni del secolo scorso, riportano lo sviluppo in topi di dermatiti croniche, ulcere e ascessi.

Per quanto riguarda infine il bitume tal quale, non viene riportata in letteratura alcuna evidenza di tossicità acuta causata in conigli e ratti da singole applicazioni dermiche (2 g/kg peso corporeo) o orali (5 g/kg peso corporeo) [9-10], mentre nel caso di applicazione dermica prolungata (0,2 ÷ 2 g/kg peso corporeo, 3 volte a settimana per 4 settimane) su conigli è stato riscontrato un ridotto consumo di cibo oltre che moderate dermatiti e cheratosi [2]. Ad applicazioni dermiche a lungo termine (50 µL di bitume, due volte a settimana per un anno) su topi [26] sarebbero invece associati effetti dermatotossici locali, come desquamazione, alopecia o irritazione.

### 6.3 Genotossicità

Sia il bitume tal quale che il condensato dei suoi fumi sono stati indagati relativamente alla loro eventuale genotossicità e mutagenicità.

Per quanto riguarda il bitume, estratti e soluzioni di tale materiale di differente tipologia sono stati sottoposti al test di mutagenicità di Ames (modificato) con ceppi di *Salmonella* [27-33], non mostrando, in nessun caso, una significativa attività mutagenica. Anche negli studi in vivo [34,35] su topi e ratti, non sono stati riscontrati addotti del DNA né aberrazioni cromosomiche e formazione di micronuclei.

Relativamente ai fumi del bitume, i risultati ottenuti mediante test di mutagenicità di Ames (modificato) non sono concordi e appaiono dipendenti dalla temperatura di generazione dei fumi. Condensati di fumi prodotti a basse temperature (147-157 °C) non mostrano attività mutagenica [36,37]. In vari lavori sono stati utilizzati condensati di fumi prodotti a temperature di circa 200 °C da bitumi di diversa tipologia: i risultati mostrano attività mutagenica nulla [38], moderata [38,39] o significativa [40]. Per temperature di generazione dei fumi superiori a 200 °C e fino a 316 °C, è generalmente riportata una moderata attività mutagenica [36,40]. Anche relativamente alla presenza di addotti del DNA e alla formazione di micronuclei, i risultati in vitro [40-44] appaiono analogamente correlati alla temperatura di generazione dei fumi.

I risultati ottenuti da test in vivo [45-50] appaiono relativamente concordi sulla assenza di attività mutagenica dei fumi del bitume: negli animali esposti, pur riscontrando generalmente la presenza di bassi livelli di addotti del DNA, non vi è evidenza di clastogenicità.

In un recente articolo [51], infine, è stata investigata la genotossicità di fumi di bitume stradale (raccolti, validati e rigenerati secondo metodologie precedentemente riportate in letteratura [52-54]), sul tratto respiratorio di ratti Wistar (gruppi di 48 esemplari) esposti a concentrazioni pari a 4, 20 e 100 mg THC/m<sup>3</sup> per 6 ore al giorno e per periodi di tempo diversi, pari a cinque giorni,



un mese e un anno. Durante il periodo di esposizione non è stato notato alcun segno di intolleranza correlabile alla concentrazione dei fumi, mentre dalla analisi delle escrezioni urinarie di IPA e dei relativi metaboliti è risultata evidente una correlazione tra assorbimento e concentrazione dei fumi. Sulla base dei dati ottenuti in questo approfondito ed esaustivo studio (tra i quali assenza di eritrociti micronucleati, assenza di addotti del DNA nei globuli bianchi, presenza di addotti del DNA stabili nei polmoni e nell'epitelio nasale e alveolare) gli autori concludono di non poter documentare un potenziale clastogenico o aneugenico per i fumi del bitume in oggetto, mentre i risultati appaiono in accordo con una risposta infiammatoria delle cavità nasali e delle vie respiratorie.

#### **6.4 Carcinogenicità**

Numerosi sono le ricerche di laboratorio e la sperimentazione animale volte a indagare sulla carcinogenicità del bitume e in particolare dei suoi fumi.

Nei rapporti pubblicati nel 1983 [55] e nel 1987 [56], l'International Agency for Research on Cancer (IARC) ha rivisto e valutato i dati sperimentali disponibili in quegli anni.

Per quanto riguarda il bitume tal quale, numerosi studi sono stati effettuati negli ultimi decenni del secolo scorso, utilizzando diverse tipologie di prodotto solubilizzato in vari solventi (benzene, toluene, acetone, ecc.) e applicato dermicamente su animali di laboratorio. I risultati ottenuti appaiono contraddittori, riportando in alcuni casi evidenze di tumori alla pelle [57-63] e in altri casi totale assenza di attività carcinogenica [64-66].

Il NIOSH, in un primo studio sperimentale condotto nel 1981 [67] ha valutato la carcinogenicità di condensati di fumi generati in laboratorio da bitumi (ossidati) usati per la impermeabilizzazione di edifici; la via di esposizione utilizzata è stata la applicazione dermica su topi (condensato di fumi generati a 232 °C da due differenti bitumi diluito al 50% p/v con una miscela 1/1 di cicloesano e acetone; applicazioni bisettimanali per 72 settimane, in presenza ed assenza di radiazioni UV). Il NIOSH conclude che i condensati dei fumi del bitume ossidato sono cancerogeni e che l'attività biologica del condensato dei fumi di bitume non può comunque essere semplicemente spiegata in base al contenuto di benzo(a)pirene, utilizzato in tale studio come rappresentativo della quantità totale di sostanze potenzialmente carcinogeniche presenti. Viene quindi raccomandata una ricerca più ampia ed approfondita sulla composizione chimica di tali fumi.

In uno studio successivo del 1989 [68] il condensato dei fumi generati a 316 °C da un bitume usato per la impermeabilizzazione di edifici è stato frazionato mediante cromatografia liquida, ed

è stata quindi valutata la attività carcinogenica e cocarcinogenica delle singole frazioni e delle loro combinazioni, oltre a quella del bitume originale e dell'intero condensato dei suoi fumi. Il procedimento di applicazione è stato il medesimo che nella ricerca del 1981, ma per una durata di 2 anni, utilizzando 40 differenti gruppi di topi, ognuno formato da 30 esemplari. Due delle 5 frazioni analizzate sono risultate carcinogeniche: gli autori ipotizzano che la carcinogenicità dell'una sia dovuta alla presenza, oltre che di IPA, di tiofeni aromatici, mentre per l'altra frazione si indica nella presenza di piccole quantità di IPA metilati a 4 e 5 anelli, potenti carcinogeni, la principale causa della sua attività biologica. Il condensato dei fumi del bitume ha mostrato poi la stessa attività delle 5 frazioni ricombinate nelle giuste proporzioni, dimostrando una azione additiva delle frazioni stesse. Interessante infine appare, in tale ricerca, il confronto tra il bitume tal quale, il condensato dei fumi generati da tale bitume ed il residuo ottenuto dopo che tali fumi sono stati generati: mentre il condensato possiede una decisa attività carcinogenica, il bitume tal quale mostra soltanto una debole attività carcinogenica; infine, il residuo ottenuto dopo la generazione dei fumi non ne mostra alcuna. Ciò indica che la attività carcinogenica del bitume risiede principalmente nei suoi fumi, contenenti IPA presenti nel bitume stesso e quelle sostanze formate a seguito di fenomeni di cracking che possono intervenire durante il riscaldamento. Il riscaldamento prolungato a 316 °C, infatti, è sufficiente a innescare fenomeni di cracking [69]. Tali temperature non vengono generalmente raggiunte durante l'applicazione di prodotti a base di bitume.

Altri studi [70,71] basati su applicazioni dermiche su topi (applicazioni topiche bisettimanali, per 78 e 104 settimane, di condensato di fumi di bitume ossidato usato per la impermeabilizzazione di edifici) mostrano un incremento statisticamente significativo dei tumori alla pelle e viene confermata [71] l'assenza di carcinogenicità del residuo ottenuto dopo la generazione dei fumi.

Questi ultimi studi, pur rimanendo ancor oggi un punto di riferimento e un raro esempio (per quegli anni) di ricerca di settore condotta in modo approfondito e scientificamente attendibile, mettono comunque in luce la necessità di indagini più approfondite basate su metodologie che permettano una maggiore riproducibilità dei risultati ottenuti e soprattutto una migliore comparabilità compositiva tra i fumi generati in laboratorio e quelli cui sono esposti gli operatori in situ.

Particolarmente significativo, a tal proposito, appare un recente lavoro [72] volto a valutare gli eventuali effetti carcinogenici dei fumi di bitume stradale generato a 175 °C mediante test di inalazione su ratti Wistar. Durante questa ricerca, svolta in modo estremamente rigoroso, gruppi

di animali sono stati esposti, esclusivamente per via nasale, ad aria pulita (gruppo di controllo) e a concentrazione di fumi di bitume pari a 6,8, 34,4 e 172 mg/m<sup>3</sup>.

L'elevato numero degli esemplari presenti in ogni gruppo (172 per il gruppo di controllo e per quello esposto alle più alte concentrazioni di fumo, 100 per i gruppi esposti alle concentrazioni di fumo medie e basse), la durata della ricerca (esposizione per 6 ore al giorno, 5 giorni a settimana, per 2 anni), la rigorosa metodologia di raccolta e rigenerazione dei fumi del bitume [52-54], insieme alla estensiva e approfondita raccolta di dati clinici e istopatologici durante l'intero periodo della sperimentazione, rendono tale studio uno dei più rappresentativi e completi tra quelli finora pubblicati.

Pur riscontrando una significativa riduzione del peso corporeo nei gruppi esposti a concentrazioni alte e medie, la mortalità non è risultata differente tra i vari gruppi. Per quanto riguarda gli effetti non carcinogenici, mediante analisi ematologia e lavaggio broncoalveolare sono stati osservati soltanto effetti minori, mentre sono state osservate lesioni degenerative, infiammatorie e proliferative alle cavità nasali e ai polmoni, direttamente correlabili alle concentrazioni di esposizione. Non è stato riscontrato alcun incremento statisticamente significativo nell'incidenza tumorale, né tra i differenti gruppi esposti ai fumi né rispetto al gruppo di controllo. Di conseguenza, sulla base dei risultati ottenuti gli autori concludono che i fumi del bitume stradale generati a 175 °C non presentano attività carcinogenica sui ratti Wistar.

## Riferimenti

- [1] NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Health effects of occupational exposure to asphalt. NIOSH, Cincinnati, Ohio; 2000.
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Bitumen (vapour and aerosol). In Occupational toxicants: critical data evaluation for MAK values and classification of carcinogens, Volume 17. Wiley-VHC Verlag GmbH. Weinheim, Germany, 2002.
- [3] WHO International Programme on Chemical Safety. Asphalt (bitumen). World Health Organization Concise international chemical assessment document 59. Geneva, Switzerland, 2004.
- [4] Kriech, A.J., Kurek, J.T., Wissel, H.L. Effects of mode of generation on the composition of asphalt fumes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1999, **14&15**, 179-188.
- [5] Kurek, J.T., Kriech, A.J., Wissel, H.L., Osborn, L.V., Blackburn, G.R. Laboratory generation and evaluation of paving asphalt fumes. *Transportation Research Record* 1661, 1999, Paper No. 99-0314, 35-40.
- [6] McCarthy, B.M., Blackburn, G.R., Kriech, A.J., Kurek, J.T., Wissel, H.L., Osborn, L.V. Comparison of field and laboratory-generated asphalt fumes. *Transportation Research Record* 1661, 1999; Paper No. 99-0338, 54-59.
- [7] Brandt, H., Lafontaine, M., Kriech, A.J., de Groot, P., Bonnet, P., Binet, S., *et.al.* Inhalation study on exposure to bitumen fumes. Part 2: Analytical results at two exposure levels. *Ann. Occup. Hyg.*, 2000, **44(1)**, 31-41.
- [8] Bonnet, P., Binet, S., Brandt, H., Kriech, A.J., Lafontaine, M., Nunge, H., *et.al.* Inhalation study on exposure to bitumen fumes. Part 1: Development and validation of the equipment. *Ann. Occup. Hyg.*, 2000, **44(1)**, 15-29.
- [9] American Petroleum Institute. Acute toxicity studies vacuum residuum sample 81-13 [CAS no. 64741-56-6]. Washington D.C., 1982. Publ. no. 30-31987.
- [10] American Petroleum Institute. Acute toxicity studies vacuum residuum sample 81-14 [CAS no. 64741-56-6]. Washington D.C., 1982. Publ. no. 30-31989.
- [11] NIOSH (1977) *Criteria for a recommended standard: occupational exposure to asphalt fumes*. Cincinnati, OH, US Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health (DHEW (NIOSH) Publication No. 78-106; NTIS Publication No. PB-277-333).

- [12] IPCS (1982) *Selected petroleum products*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, pp. 101–111 (Environmental Health Criteria 20).
- [13] IARC (1985) *Polynuclear aromatic compounds: Bitumens, coal tars, derived products, shale-oils, and soots*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, pp. 39–81 (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 35).
- [14] Sikora, E.R., Stone, S., Tomblyn, S., Frazer, D.G., Castranova, V., Dey, R.D. Asphalt exposure enhances neuropeptide levels in sensory neurons projecting to the rat nasal epithelium. *J. Toxicol. Environ. Health A*, 2003, **66(11)**, 1015-1027.
- [15] Fuhst, R., Levsen, K., Koch, W., Muhle, H., Pohlmann, G., Preiss, A. *et.al.* Untersuchungen zu moglichen kanzerogenen Effekten von Dampfen und Aerosolen aus Bitumen nach inhalativer Aufnahme bei Ratten. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, 2001, **61**, 511-512.
- [16] Fuhst, R., Bartsch, W., Ernst, H., Pohlmann, G., Preiss, A. 13-week inhalation toxicity study of bitumen fumes in Wistar (WU) rats. *Toxicological Sciences*, 2003, **72**, Abstract no. 1411.
- [17] Ma, J.Y., Rengasamy, A., Frazer, D., Barger, M.W., Hubbs, A.F., Battelli, L., *et. al.* Inhalation exposure of rats to asphalt fumes generated at paving temperatures alters pulmonary xenobiotic metabolism pathways without lung injury. *Environ Health Perspect*, 2003, **111(9)**, 1215-1221.
- [18] Antonini, J.M., Roberts, J.R., Taylor, M.D., Yin, X., Stone, S., Moseley, A., *et. al.* Effect of asphalt fume inhalation exposure at simulated road paving conditions prior to bacterial infection on lung defense responses in rats. *Inhal. Toxicol.*, 2003, **15(13)**, 1347-1368.
- [19] Ma, J.Y., Barger, M.W., Kriech, A.J., Castranova, V. Effects of asphalt fume condensate exposure on acute pulmonary responses. *Arch. Toxicol.*, 2000, **74(8)**, 452-459.
- [20] Pohlmann, G., Koch, W., Levsen, K., Preiss, A., Fuhst, R., Muhle, H., *et. al.* Sammlung von Kondensat aus Bitumendampf und erzeugung von Atmosphären zur tierexperimentellen Inhalation. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, 2001, **61(11/12)**, 507-510.
- [21] Simmers, M. Petroleum asphalt inhalation by mice. Effects of aerosols and smoke on the tracheobronchial tree and lungs. *Arch. Environ. Health*, 1964, **122**, 728-734.

- [22] Hueper, W.C., Payne, W.W. Carcinogenic studies on petroleum asphalt, cooling oil, and coal tar. *Arch. Pathol.*, 1960, **70**, 372-384.
- [23] Simmers, M. Cancers in mice from asphalt fractions. *Ind. Med. Surg.*, 1965, **34**, 573-577.
- [24] Kireeva, I.S. On the carcinogenic properties of coal pitch and petroleum bitumen used as binding agents in coal briquettes. *Gig. Sanit.*, 1968, **33(5)**, 35-41.
- [25] Wallcave, L., Garcia, H., Feldman, R., Lijinsky, W., Shubik, P. Skin tumorigenesis in mice by petroleum asphalts and coal-tar pitches of known polynuclear aromatic hydrocarbon content. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1971, **18(1)**, 41-52.
- [26] American Petroleum Institute. Lifetime dermal carcinogenesis / chronic toxicity screening bioassay of refinery streams in C3H/HeJ mice. Twelve month toxicity evaluation (weeks 15-52). Washington D.C., 1986. Publ. no. 33-31451.
- [27] Pasquini, R., Taningher, M., Monarca, S., Pala, M., Angeli, G. Chemical composition and genotoxic activity of petroleum derivatives collected in two working environments. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1989, **27(2)**, 225-238.
- [28] Robinson, M., Bull, R.J., Munch, J., Meier, J. Comparative carcinogenic and mutagenic activity of coal tar and petroleum asphalt paints used in potable water supply systems. *J. Appl. Toxicol.*, 1984, **4(1)**, 49-56.
- [29] McGowan, C., Daughtrey, W., Freeman, J., McKee, R. Lack of carcinogenic and mutagenic activity with asphalt products. *Toxicologist*, 1992, **12**, 379.
- [30] Gage, S.L., Robertson, J.M., Donnelly, K.C., Hagen, A.P. Qualitative assessment of the mutagenicity of road coating asphalt. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1991, **47(4)**, 617-622.
- [31] Hong, Y.C., Lee, K.H. Enhancement of DNA damage and involvement of reactive oxygen species after exposure to bitumen with UVA irradiation. *Mutat. Res.*, 1999, **426(1)**, 63-69.
- [32] Monarca, S., Pasquini, R., Scassellati, S.G., Savino, A., Bauleo, F.A., Angeli, G. Environmental monitoring of mutagenic/carcinogenic hazards during road paving operations with bitumens. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1987, **59(4)**, 393-402.
- [33] Pasquini, R., Scassellati Sforzolini, G., Monarca, S., Fatigoni, C. In vivo study of genotoxicity markers and enzymatic induction capability of bitumen sample. *J. Occup. Med. Toxicol.*, 1992, **1**, 181-197.
- [34] Booth, E.D., Brandt, H.C., Loose, R.W., Watson, W.P. Correlation of <sup>32</sup>P-postlabelling-detection of DNA adducts in mouse skin in vivo with the polycyclic aromatic compound

- content and mutagenicity in *Salmonella typhimurium* of a range of oil products. *Arch. Toxicol.*, 1998, **72(8)**, 505-513.
- [35] American Petroleum Institute. Mutagenicity evaluation studies in the rat bone marrow cytogenetic assay and in the mouse lymphoma forward mutation assay. Vacuum residuum-sample 81-13. Study carried out by Litton Bionetics Inc. API Med Res Pub 31-30614, API, Washington, DC, USA. 1984.
- [36] Reinke, G., Swanson, M., Paustenbach, D., Beach, J. Chemical and mutagenic properties of asphalt fume condensates generated under laboratory and field conditions. *Mutat. Res.*, 2000, **469(1)**, 41-50.
- [37] Burr, G., Tepper, A., Feng, A., Olsen, L., Miller, A. Health hazard evaluation report: Crumb-rubber modified asphalt paving: occupational exposures and acute health effects. NIOSH HETA No. 2001-0536-2864, US Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Health and Safety, Cincinnati, OH, USA, 2002.
- [38] Heikkila, P.R., Vaananen, V., Hameila, M., Linnainmaa, K. Mutagenicity of bitumen and asphalt fumes. *Toxicol. In Vitro*, 2003, **17(4)**, 403-412.
- [39] Machado, M.L., Beatty, P.W., Fetzer, J.C., Glickman, A.H., McGinnis, E.L. Evaluation of the relationship between PAH content and mutagenic activity of fumes from roofing and paving asphalts and coal tar pitch. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1993, **21(4)**, 492-499.
- [40] De Méo, M., Genevois, C., Brandt, H., Laget, M., Bartsch, H., Castegnaro, M. In vitro studies of the genotoxic effects of bitumen and coal-tar fume condensates: comparison of data obtained by mutagenicity testing and DNA adduct analysis by 32P-postlabelling. *Chem. Biol. Interact.*, 1996, **101(2)**, 73-88.
- [41] Genevois, C., Pfohl-Leszkowicz, A., Biollot, K., Brandt, H., Castegnaro, M. Implication of cytochrome P-450 1A isoforms and the AH receptor in the genotoxicity of coal tar fume condensate and bitumen fume condensates. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 1998, **5**, 283-294.
- [42] Akkineni, L.K., Zeisig, M., Baranczewski, P., Ekstrom, L.G., Moller, L. Formation of DNA adducts from oil-derived products analyzed by 32P-HPLC. *Arch. Toxicol.*, 2001, **74(11)**, 720-731.
- [43] Qian, H.W., Ong, T., Whong, W.Z. Induction of micronuclei in cultured mammalian cells by fume condensates of roofing asphalt. *Am. J. Ind. Med.*, 1996, **29(5)**, 554-559.

- [44] Qian, H.W., Wong, W.Z., Olsen, L., Nath, J., Ong, T. Induction of micronuclei in V79 cells by fractions of roofing asphalt fume condensate. *Mutat. Res.*, 1999, **441(2)**, 163-170.
- [45] Micillino, J.C., Coulais, C., Binet, S., Bottin, M.C., Keith, G., Moulin, D., *et al.* Lack of genotoxicity of bitumen fumes in transgenic mouse lung. *Toxicology*, 2002, **170(1-2)**, 11-20.
- [46] Wang, J.J., Marshall, W.D., Frazer, D.G., Law, B., Lewis, D.M. Characterization of DNA adducts from lung tissue of asphalt fume-exposed mice by nanoflow liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Biochem.*, 2003, **322(1)**, 79-88.
- [47] Zhao, H.W., Yin, X.J., Frazer, D., Barger, M.W., Siegel, P.D., Millecchia, L., *et al.* Effects of paving asphalt fume exposure on genotoxic and mutagenic activities in the rat lung. *Mutat. Res.*, 2004, **557(2)**, 137-149.
- [48] Genevois-Charmeau, C., Binet, S., Bonnet, P., Lafontaine, M., *et al.* Inhalation study on exposure to bitumen fumes: formation of DNA adducts in various rat tissues following nose-only inhalation. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2001, **18**, 427-449.
- [49] Ma, J.Y., Yang, H.M., Barger, M.W., Siegel, P.D., Zhong, B.Z., Kriech, A.J., *et al.* Alteration of pulmonary cytochrome p-450 system: effects of asphalt fume condensate exposure. *J. Toxicol. Environ. Health A*, 2002, **65(17)**, 1247-1260.
- [50] Qian, H.W., Ong, T., Nath, J., Whong, W.Z. Induction of DNA adducts in vivo in rat lung cells by fume condensates of roofing asphalt. *Teratog. Carcinog. Mutagen.*, 1998, **18(3)**, 131-140.
- [51] Halter, R., Hansen, T., Seidel, A., Ziemann, C., Borlak, J. Importance of DNA-Adduct Formation and Gene Expression Profiling of Disease Candidate Genes in Rats Exposed to Bitumen Fumes. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007, **4:1**, 44-64
- [52] Preiss, A., Koch, W., Kock, H., Elend, M., Raabe, M., Pohlmann, G. Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats, part 1: Workplace samples and validation criteria. *Ann. Occup. Hyg.*, 2006, **50**, 789-804.
- [53] Pohlmann, G., Preiss, A., Levsen, K., Raabe, M., Koch, W. Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats, part 2: Collection of bitumen fumes from storage tanks. *Ann. Occup. Hyg.*, 2006, **50**, 805-812.
- [54] Pohlmann, G., Preiss, A., Koch, W., Kock, H., Elend, M., Raabe, M. Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats, part 3:



- Regeneration of bitumen fumes, inhalation setup and validation. *Ann. Occup. Hyg.*, 2006, **50**, 813-819.
- [55] Polynuclear aromatic compounds: part 1, chemical, environmental and experimental data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 32. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1983.
- [56] Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs volumes 1 to 42. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1987.
- [57] Simmers, M. Cancers in mice from asphalt fractions. *Ind. Med. Surg.*, 1965, **34**, 573-577.
- [58] American Petroleum Institute. Lifetime dermal carcinogenesis / chronic toxicity screening bioassay of refinery streams in C3H/HeJ mice. Twelve month toxicity evaluation (weeks 15-52). Washington D.C., 1986. Publ. no. 33-31451.
- [59] Robinson, M., Bull, R.J., Munch, J., Meier, J. Comparative carcinogenic and mutagenic activity of coal tar and petroleum asphalt paints used in potable water supply systems. *J. Appl. Toxicol.*, 1984, **4(1)**, 49-56.
- [60] Simmers, M., Podolake, E., Kinoshita, R. Carcinogenic effects of petroleum asphalt. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1959, **101(2)**, 266-268.
- [61] Simmers, M. Cancers from air-refined and steam-refined asphalt. *Ind. Med. Surg.*, 1965, **34**, 255-261.
- [62] American Petroleum Institute. Lifetime dermal carcinogenesis / chronic toxicity screening bioassay of refinery streams in C3H/HeJ mice. Lifetime carcinogenicity evaluation (weeks 1-142). Washington D.C., 1989. Publ. No. 36-31364.
- [63] McKee, R.H., Lewis, S.C. Evaluation of the dermal carcinogenic potential of liquids produced from the Cold Lake heavy oil deposits of northeast Alberta. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 1987, **65(8)**, 1793-1797.
- [64] Emmett, E.A., Bingham, E.M., Barkley, W. A carcinogenic bioassay of certain roofing materials. *Am. J. Ind. Med.*, 1981, **2(1)**, 59-64.
- [65] McKee, R.H., Stubblefield, W.A., Lewis, S.C., Scala, R.A., Simon, G.S., DePass, L.R. Evaluation of the dermal carcinogenic potential of tar sands bitumen-derived liquids. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1986, **7(2)**, 228-235.
- [66] McGowan, C., Daughtrey, W., Freeman, J., McKee, R. Lack of carcinogenic and mutagenic activity with asphalt products. *Toxicologist*, 1992, **12**, 379.

- [67] Thayer, P.S., Menzies, K.T., Von Thuna, P.C. Roofing Asphalts, Pitch and UVL Carcinogenesis. A.D. Little, Inc., Cambridge, MA, NIOSH Contract 201-78-0035, Cincinnati, OH, 1981
- [68] Sivak, A., Menzies, K.T., Beltis, K., Worthington, J., Ross, A., Latta, R. Assessment of Cocarcinogenic/Promoting Activity of Asphalt Fumes. A.D. Little, Inc., Cambridge, MA, NIOSH Contract 200-83-2612, Cincinnati, OH, 1989.
- [69] C. Giavarini Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici. Terza Ed. riveduta. Nov. 2008, Siderea, Roma.
- [70] Niemeier, R., Thayer, P., Menzies, K., Von Thuna, P., Moss, C., Burg, J. A comparison of the skin carcinogenicity of condensed roofing asphalt and coal tar pitch fumes. In Polynuclear aromatic hydrocarbons: a decade of progress. Tenth international symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons. Batelle Press, Columbus, OH, USA 1988; 609-647.
- [71] Sivak, A., Niemeier, R., Lynch, D., Beltis, K., Simon, S., Salomon, R., *et al.* Skin carcinogenicity of condensed asphalt roofing fumes and their fractions following dermal application to mice. *Cancer Lett.*, 1997, **117(1)**, 113-123.
- [72] Fuhst, R., Creutzenberg, O., Ernst, H., *et al.* 24-Months Inhalation Carcinogenicity Study of Bitumen Fumes in Wistar (WU) Rats. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007, **4(S1)**, 20-43.

## 7. Studi epidemiologici

Numerosi sono gli studi epidemiologici prospettivi (o di coorte), retrospettivi e trasversali, relativi alla esposizione professionale al bitume, e particolarmente ai suoi fumi, pubblicati a partire dagli ultimi decenni del secolo scorso. Molti di tali studi epidemiologici sono stati valutati e riveduti da organizzazioni e autorità nazionali e internazionali [1-5] che in modo quasi unanime giudicano i dati disponibili non sufficienti e adeguati per una chiara identificazione del prodotto bitume come cancerogeno.

La Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato i fumi del bitume nel gruppo 3 (evidenze inadeguate sul potenziale carcinogenico dei fumi del bitume sull'uomo). La ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) [6] classifica il bitume nel gruppo A4 (non classificabile come cancerogeno per l'uomo) e comunque raccomanda bassi limiti di esposizione professionale ai fumi del bitume ( $0,5 \text{ mg/m}^3$ ) riferiti a una media ponderata di 8 ore lavorative.

Le difficoltà riscontrate in tutti gli studi epidemiologici, che rendono ardua l'interpretazione dei risultati e una chiara definizione della potenzialità carcinogenica dei fumi del bitume per gli operatori esposti, derivano principalmente dalla inevitabile presenza di cofattori di esposizione. Per quanto riguarda gli studi degli ultimi decenni del secolo scorso, frequentemente la storia lavorativa di gran parte degli operatori dell'industria della pavimentazione stradale e della impermeabilizzazione include una precedente o contemporanea esposizione al catrame di carbone, che è considerato dall'US National Institute for Occupational Safety and Health un agente sicuramente cancerogeno [5,7].

Anche comunque escludendo il catrame di carbone, oramai non utilizzato nei paesi industrializzati, è evidente che in tutte le pratiche industriali di lavorazione e applicazione di prodotti a base di bitume gli operatori possono essere esposti ad altre sostanze, sospette o accertate come cancerogene, o che possono comunque provocare effetti negativi sulla salute del lavoratore (fibre minerali, polveri sottili, formaldeide, prodotti di combustione di oli combustibili, gas esausti da motori diesel, ecc.) [8,9]. Oltre a tali fattori, specie per quanto riguarda l'esposizione agli IPA, cofattori non trascurabili sono legati alle abitudini e allo stile di vita degli operatori (fumatori o non fumatori, abitudini alimentari, residenza in metropoli o provincia, abuso di alcolici, ecc).

### **7.1 Effetti da esposizione acuta: dermici, sull'apparato respiratorio, altri effetti**

Il contatto diretto con il bitume caldo può, ovviamente, causare ustioni (2,3,10), ma anche il contatto dermico prolungato con i fumi del bitume può provocare irritazione della pelle, dermatiti, prurito e, occasionalmente, eruzioni e arrossamenti cutanei [11-13].

La presenza di cofattori di esposizione e di condizioni ambientali variabili (vento, tasso di umidità, livello delle radiazioni UV) non rende comunque possibile una chiara valutazione del contributo dei fumi del bitume a tali fenomeni dermici.

Molti sono gli studi pubblicati relativi agli effetti sull'apparato respiratorio potenzialmente connessi all'esposizione professionale ai fumi del bitume. In tali ricerche si evidenziano effetti alle vie respiratorie superiori e inferiori, come irritazione nasale, tosse, gola secca, bronchite, respiro corto, asma e ridotta funzionalità polmonare. Ancora una volta va sottolineata la intrinseca difficoltà nell'attribuire tali sintomi all'esposizione ai fumi del bitume, a causa della presenza di cofattori di esposizione. Inoltre, molti di tali studi appaiono poco rappresentativi, in quanto basati su un numero limitato di soggetti o su risposte fornite dagli operatori a questionari, oppure carenti di dati qualitativi e quantitativi relativi al livello di esposizione.

Tra il 1994 e il 1997 il NIOSH ha svolto un'ampia ricerca volta a valutare, tra l'altro, i livelli di esposizione ai fumi di bitume e i relativi effetti sulla salute degli operatori del settore delle pavimentazioni stradali. L'esposizione è stata monitorata mediante campionatori di aria personali e i livelli medi di esposizione sono risultati compresi tra 0,07 e 0,81 mg TPM/m<sup>3</sup> e tra 0,02 e 0,44 mg BSM/m<sup>3</sup>.

I risultati di questa dettagliata ricerca relativa agli effetti sulla salute degli operatori o del personale esposto [14-21], che coinvolgeva sette siti diversi in sei Stati americani, sono stati recentemente analizzati e riveduti [22]. Essi mostrano una maggiore insorgenza di problemi alle vie respiratorie superiori tra gli operatori del settore; i sintomi più frequentemente riportati sono relativi alle irritazioni delle vie nasali e della gola (oltre che degli occhi), mentre non vengono evidenziati problemi alla funzionalità polmonare, in accordo con quanto riscontrato nell'ambito di altri studi [23-25]. Sempre in accordo con altri studi [23-25], anche in questa ricerca non vengono inoltre riscontrate correlazioni significative tra il livello di esposizione (comunque inferiore a 0,5 mg/m<sup>3</sup>) e l'insorgenza dei diversi sintomi.

Tra gli altri sintomi frequentemente segnalati dagli operatori del settore esposti ai fumi del bitume e riportati in letteratura [23] vi sono nausea, mal di stomaco, perdita di appetito, mal di testa e affaticamento. La soggettività di tali sintomi, spesso riportati in studi trasversali basati su

questionari, l'insufficienza dei dati disponibili e la presenza di cofattori di esposizione, rendono estremamente aleatoria una correlazione significativa con l'esposizione ai fumi del bitume.

In un recente studio [26] relativo a una ampia coorte di lavoratori europei del settore delle pavimentazioni stradali viene riscontrata una forte associazione tra l'esposizione cumulativa ( $>2013 \text{ ng/m}^3 \text{ anno}$ ) e media ( $>273 \text{ ng/m}^3$ ) al benzo[a]pirene e la mortalità per cardiopatia ischemica. Anche in tal caso però non vengono escluse interferenze dovute a cofattori di esposizione e stile di vita dei lavoratori. Tale aspetto inoltre non è stato confermato da correlazioni incrociate e quindi è stato oggetto di approfondimenti successivi da parte dello IARC (vedi paragrafo 7-2).

### **7-2 Effetti da esposizione cronica: carcinogenicità, genotossicità**

Già nel 1985 lo IARC [4] ha analizzato le evidenze epidemiologiche riguardo la carcinogenicità del bitume sull'uomo. Dopo aver sottolineato la profonda differenza tra bitume e catrame di carbone e aver giudicato sufficienti le evidenze di carcinogenicità provenienti dalla sperimentazione animale, il rapporto conclude che ci sono insufficienti evidenze circa la carcinogenicità del bitume sull'uomo. Comunque, sulla base dei dati relativi alla sperimentazione animale, lo IARC afferma che è ragionevole considerare il bitume come una sostanza potenzialmente carcinogena per l'uomo. Nei successivi lavori epidemiologici [27-36], i risultati sono spesso contrastanti o i dati non sufficienti a dimostrare un chiaro rapporto di causa ed effetto tra l'esposizione al bitume e il cancro. Molti lavori, inoltre, soffrono di una carenza nei dati di esposizione, nella discussione dei cofattori di rischio occupazionali e non occupazionali e nell'indagine della storia lavorativa dei singoli individui considerati.

Un esempio sono i molti studi che riguardano l'incidenza di cancro al polmone tra gli operatori esposti ai fumi del bitume, i cui risultati appaiono piuttosto variabili. Questa disomogeneità di risultati sembra essere imputabile ad un potenziale carcinogenico dei fumi del bitume relativamente basso, comparabile a quello dovuto alla eventuale presenza di cofattori di rischio e all'influenza di variabili individuali e ambientali.

Uno dei lavori più ampi che ha tentato, negli ultimi anni, di fare luce su tale controverso argomento è stato uno studio di coorte multicentro organizzato dallo IARC, che ha interessato sette nazioni europee (Danimarca, Finlandia, Francia, Germania, Norvegia, Olanda, Svezia) e lo Stato di Israele [37-39]. La coorte analizzata comprendeva oltre 29.000 operatori esposti ai fumi del bitume, con una esposizione media (relativa ai settori della pavimentazione stradale) pari a  $0.15 \text{ mg BSM/m}^3$  [40]. Il follow-up ha riguardato un intervallo di tempo compreso tra il 1953 e il

2000. I risultati ottenuti da questo imponente studio mostrano un debole aumento di mortalità per cancro ai polmoni tra i lavoratori del settore. Gli autori, comunque, osservano una scarsa omogeneità tra i dati relativi alle diverse nazioni, imputabile probabilmente a cofattori di rischio (ad esempio precedente uso di catrame da carbone) e al differente stile di vita nei diversi paesi. In una così ampia ricerca, su un intervallo temporale estremamente ampio, sono comunque molti gli aspetti che rendono problematica una univoca attribuzione alla sola esposizione ai fumi del bitume dell'aumentata incidenza di cancro al polmone riscontrata. Tra questi aspetti, i più rilevanti risultano la correlazione dell'eccesso di mortalità per cancro al polmone soltanto con la esposizione media e non con l'esposizione cumulativa o con la durata dell'esposizione, la presenza di cofattori di rischio nei diversi ambiti professionali, l'evidente riduzione dell'incidenza di cancro al polmone quando si tiene conto della concomitante esposizione a fumi di catrame di carbone, l'esclusione, tra i cofattori di rischio, del tabagismo. In particolare, quest'ultimo fattore di rischio non può essere trascurato nell'ambito di una indagine sull'incidenza di tumori ai polmoni, come dimostrano, sempre relativamente all'esposizione ai fumi del bitume, alcuni lavori pubblicati negli ultimi anni [41,42]. Una indagine di settore condotta in Italia nel 2002 riporta, ad esempio, che la percentuale di fumatori tra gli operatori del settore del bitume e dell'asfalto è superiore alla media nazionale [43].

Gli autori stessi della vasta indagine IARC sottolineano, in conclusione, che i risultati dello studio di coorte multicentro non permettono di trarre una conclusione definitiva sulla presenza o assenza di associazione tra esposizione occupazionale ai fumi del bitume e cancro al polmone.

Nel 2004 lo IARC ha avviato uno studio epidemiologico retrospettivo sui casi di cancro al polmone riscontrati in questo studio di coorte multicentro. I risultati di tale studio non sono ancora stati resi pubblici.

Per quanto riguarda l'associazione tra esposizione professionale ai fumi del bitume e altre forme di tumore, molti degli studi disponibili in letteratura sono retrospettivi e spesso relativi a grandi categorie lavorative (quindi non specifici). In tali studi vengono riportate, associate all'esposizione ai fumi del bitume, rare e sporadiche evidenze di altre forme tumorali [44-53]. Sempre nello studio di coorte multicentro organizzato dallo IARC [38,39] vengono riportati, per le incidenze di tumore alla bocca e alla faringe, valori analoghi a quelli riscontrati per il tumore al polmone, pur senza poter evidenziare alcuna associazione con il tipo di occupazione (se nel settore della pavimentazione stradale, dell'impermeabilizzazione dei tetti, ecc.). In questo studio non sono state riscontrate aumentate incidenze di altri tipi di cancro associabili all'esposizione ai fumi del bitume.

Quindi nel complesso, le evidenze relative a una associazione tra esposizione professionale ai fumi del bitume e varie forme di cancro sono ancora deboli e a volte discutibili, quando presenti.

Per quanto infine riguarda la potenziale genotossicità dei fumi del bitume sull'uomo, vari studi hanno analizzato differenti indicatori per i lavoratori esposti, tra i quali la mutagenicità delle urine valutata attraverso test di Ames [54], la presenza di addotti del DNA nei leucociti [55-57], l'incremento di danni nella struttura del DNA nelle cellule ematiche (Comet assay) [55,58-61]. Effetti citogenetici sono anche analizzati in alcuni studi [61-63] con risultati spesso contrastanti [64].

In conclusione, anche relativamente alla potenziale genotossicità dei fumi del bitume, l'utilizzazione di biomarker non specifici, la varietà di situazioni lavorative, condizioni ambientali e presenza di cofattori di rischio non permettono di trarre conclusioni certe.

Si vogliono infine citare, nell'ambito del monitoraggio biologico degli operatori esposti ai fumi del bitume, alcuni studi italiani in cui l'esposizione agli IPA viene valutata mediante monitoraggio ambientale congiunto con la utilizzazione dell'1-idrossipirene urinario (un metabolita del pirene) come marker biologico [65-67]. I risultati indicano una moderata esposizione agli IPA contenuti nei fumi del bitume, corrispondente a un aumento della concentrazione di 1-idrossipirene nelle urine dei lavoratori durante la settimana lavorativa. Tale aumento di concentrazione del metabolita del pirene viene ritenuto quantitativamente comparabile a quello provocato dal tabagismo.

## Riferimenti

- [1] NIOSH. Hazard review: Health effects of occupational exposure to asphalt. DHHS (NIOSH) Publication No. 2001-110. 2001.
- [2] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Bitumen (vapour and aerosol). In Occupational toxicants: critical data evaluation for MAK values and classification of carcinogens, Volume 17 . 2002. Weinheim, Germany Wiley-VHC Verlag GmbH.
- [3] WHO International Programme on Chemical Safety. Asphalt (bitumen). World Health Organization. Concise international chemical assessment. document 59. Geneva, Switzerland, 2004.
- [4] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans: polynuclear aromatic compounds, part 4, bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 35, Lyon, France, 1985. p. 39 –81.
- [5] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs Volumes 1–42. (Suppl. 7). Lyon, France, 1987.
- [6] American Conference of Governmental Industrial Hygienists. TLVs and BEIs based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices. ACGIH, Cincinnati, OH, U.S.A, 2004.
- [7] NIOSH. Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to coal tar products. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH). Cincinnati, OH: U.S., 1977. Publication No. 78–1
- [8] Bender, A.P., Parker, D.L., Johnson, R.A., Scharber, W.K., Williams, A.N., Marbury, M.C. *et al.* Minnesota Highway Maintenance Worker Study: cancer mortality. *Am. J. Ind. Med.*, 1989, **15(5)**, 545-556.
- [9] Maizlish, N., Beaumont, J., Singleton, J. Mortality among California highway workers. *Am. J. Ind. Med.*, 1988, **13(3)**, 363-379.
- [10] Baruchin, A.M., Schraf, S., Rosenberg, L., Sagi, A.A. Hot bitumen burns: 92 hospitalized patients. *Burns*, 1997, **23(5)**, 438-441.



- [11] Davies, M.G. A large outbreak of bitumen-induced phototoxicity in a dockyard. *Contact Dermatitis*, 1996, **35(3)**, 188-189.
- [12] Riala, R., Heikkila, P., Kanerva, L. A questionnaire study of road pavers' and roofers' work-related skin symptoms and bitumen exposure. *Int. J. Dermatol.*, 1998, **37(1)**, 27-30.
- [13] Schaffer, A., Shafir, A., Suprun, H., Calabrezzi, R. Results of health monitoring of bitumen-asphalt workers. *Arbeidsmed Sozialmed Praeventivmed*, 1985, 205-207.
- [14] Burr, G., Tepper, A., Feng, A., Olsen, L., Miller, A. NIOSH health hazard evaluation report: Crumb-rubber modified asphalt paving: Occupational exposures and acute health effects. NIOSH HETA Report No. 2001-0536-2864. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 2001.
- [15] Almaguer, D., Miller, A.K., Hanley, K.W. Health hazard evaluation report: Martin Paving Company, Yeehaw Junction, Florida. NIOSH HETA Report No. 95-0118-2565. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1996
- [16] Hanley, K.W, Miller, A.K. Health hazard evaluation report: Spartan Paving Company, Lansing, Michigan. NIOSH HETA Report No. 94-0365-2563. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1996.
- [17] Hanley, K.W., Miller, A.K. Health hazard evaluation report: Granite Construction Company, Sacramento, California. NIOSH HETA Report No.94-0408-2564. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1996.
- [18] Kinnes, G.M., Miller, A.K., Burr, G.A. Health hazard evaluation report: The Sim J. Harris Company, San Diego, California. NIOSH HETA Report No. 96-0130-2619. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1996.
- [19] Miller, A.K., Burr, G.A. Health hazard evaluation report: Koester Equipment Company, Evansville, Indiana. NIOSH HETA Report No. 95-0307-2602. Department of Health and

- Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1996.
- [20] Miller, A.K., Burr, G.A. Health hazard evaluation report: Staker Construction Company, Casa Grande, Arizona. NIOSH HETA Report No. 96-0072-2603. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1996.
- [21] Miller, A.K., Burr, G.A. Health hazard evaluation report: Bardon-Trimount, Stoughton, Massachusetts. NIOSH HETA Report No. 97-0230-2674. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH, U.S., 1998.
- [22] Tepper, A.L., Burr, G.A., *et al.* Acute symptoms associated with asphalt fume exposure among road pavers. *American Journal of Industrial Medicine*, 2006, **49**, 728-739.
- [23] Norseth, T., Waage, J., Dale, I. Acute effects and exposure to organic compounds in road maintenance workers exposed to asphalt. *American Journal of Industrial Medicine*, 1991, **20**, 737-744.
- [24] Norseth, T., Waage, J., Dale, I., Kupper, L. Acute health effects and asphalt exposure in road maintenance workers. International Congress on Occupational Health, Singapore, 2000, **26**, 375 [Abstract].
- [25] Gamble, J.F., Nicolich, M.J., Barone, N.J., Vincent, W.J. Exposure response of asphalt fumes with changes in pulmonary function and symptoms. *Scand. J. Work. Environ. Health*, 1999, **25**, 186-206.
- [26] Burstyn, I., Kromhout, H., Partanen, T., Svane, O., Langard, S., Ahrens, W., *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and fatal ischemic heart disease. *Epidemiology*, 2005, **16(6)**, 744-750.
- [27] Hansen, E.S. Cancer mortality in the asphalt industry: a ten year follow up of an occupational cohort. *Br. J. Ind. Med.*, 1989, **46(8)**, 582-585.
- [28] Engholm, G., Englund, A., Linder, B. Mortality and cancer incidence in Swedish road paving asphalt workers and roofers. *Health and Environment*, 1991, **1**, 62-68.
- [29] Maizlish, N., Beaumont, J., Singleton, J. Mortality among California highway workers. *American Journal of Industrial Medicine*, 1988, **13(3)**, 363-379.
- [30] Bender, A.P., Parker, D.L., Johnson, R.A., Scharber, W.K., Williams, A.N., Marbury, M.C. *et al.* Minnesota Highway Maintenance Worker Study: cancer mortality. *American Journal of Industrial Medicine*, 1989, **15(5)**, 545-556.

- [31] Hammond, E.C., Selikoff, I.J., Lawther, P.L., Seidman, H. Inhalation of benzpyrene and cancer in man. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1976, **271**, 116-124.
- [32] Milham, S. Occupational mortality Washington State: 1950-1989. US Dep of health and Human Services, Public Health Service, CDC, NIOSH, DHHS. Cincinnati, OH, USA, 1997. Publication No. 96-133.
- [33] Hwang, S.A., Fitzgerald, E.F., Herzfeld, P.M., Stark, A. Mortality among New York State highway maintenance workers: 1958-1980. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1995, **67(4)**, 225-235.
- [34] Menck, H.R., Henderson, B.E. Occupational differences in rates of lung cancer. *J. Occup. Med.*, 1976, **18(12)**, 797-801.
- [35] Minder, C.E., Beer-Porizek, V. Cancer mortality of Swiss men by occupation, 1979-1982. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1992, **18 Suppl 3**, 1-27.
- [36] Hansen, E.S. Mortality of mastic asphalt workers. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1991, **17(1)**, 20-24.
- [37] Boffetta, P., Burstyn, I. Studies of carcinogenicity of bitumen fume in humans. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, **43(1)**, 1-2.
- [38] Boffetta, P., Burstyn, I., Partanen, T., Kromhout, H., Svane, O., Langard, S., *et al.* Cancer mortality among European asphalt workers: An international epidemiological study. II. Exposure to bitumen fume and other agents. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, **43(1)**, 28-39.
- [39] Boffetta, P., Burstyn, I., Partanen, T., Kromhout, H., Svane, O., Langard, S., *et al.* Cancer mortality among European asphalt workers: An international epidemiological study. I. Results of the analysis based on job titles. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, **43(1)**, 18-27.
- [40] Burstyn, I., Boffetta, P., Kauppinen, T., Heikkila, P., Svane, O., Partanen, T., *et al.* Estimating exposures in the asphalt industry for an international epidemiological cohort study of cancer risk. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, **43(1)**, 3-17.
- [41] Hooiveld, M., Spee, T., Burstyn, I., Kromhout, H., Heederik, D. Lung cancer mortality in a Dutch cohort of asphalt workers: Evaluation of possible confounding by smoking. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, **43(1)**, 79-87.
- [42] Watkins, D.K., Chiaze, L., Fryar, C.D., Fayerweather, W. A case control study of lung cancer and non-malignant respiratory disease among employees in asphalt roofing manufacturing and asphalt production. *J. Occup. Environ. Med.*, 2002, **44(6)**, 551-558.

- [43] SITEB. *Rassegna del Bitume*, 2002 , **40**, 45-46.
- [44] Jensen, O.M., Knudsen, J.B., McLaughlin, J.K., Sorensen, B.L. The Copenhagen case-control study of renal pelvis and ureter cancer: role of smoking and occupational exposures. *Int. J. Cancer*, 1988, **41(4)**, 557-561.
- [45] Risch, H.A., Burch, J.D., Miller, A.B., Hill, G.B., Steele, R., Howe, G.R. Occupational factors and the incidence of cancer of the bladder in Canada. *Br J Ind Med* 1988; 45(6): 361-367.
- [46] Mommsen, S., Aagaard, J., Sell, A. An epidemiological study of bladder cancer in a predominantly rural district. *Scand. J. Urol. Nephrol.*, 1983, **17(3)**, 307-312.
- [47] Bonassi, S., Merlo, F., Pearce, N., Puntoni, R. Bladder cancer and occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. J. Cancer*, 1989, **44(4)**, 648-651.
- [48] Partanen, T., Boffetta, P. Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta-analysis of epidemiologic studies. *American Journal of Industrial Medicine*, 1994, **26(6)**, 721-740.
- [49] Bender, A.P., Parker, D.L., Johnson, R.A., Scharber, W.K., Williams, A.N., Marbury, M.C. *et al.* Minnesota Highway Maintenance Worker Study: cancer mortality. *American Journal of Industrial Medicine*, 1989, **15(5)**, 545-556.
- [50] Hansen, E.S. Cancer incidence in an occupational cohort exposed to bitumen fumes. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1989, **15(2)**, 101-105.
- [51] Austin, H., Delzell, E., Grufferman, S., Levine, R., Morrison, A.S., Stolley, P.D., *et al.* Case-control study of hepatocellular carcinoma, occupation, and chemical exposures. *J. Occup. Med.*, 1987, **29(8)**, 665-669.
- [52] Engholm, G., Englund, A., Linder, B. Mortality and cancer incidence in Swedish road paving asphalt workers and roofers. *Health and Environment*, 1991, **1**, 62-68.
- [53] Hansen, E.S. Cancer mortality in the asphalt industry: a ten year follow up of an occupational cohort. *Br. J. Ind. Med.*, 1989, **46(8)**, 582-585.
- [54] Pasquini, R., Monorca, S., Scassellati Sforzolini, G., Savino, A., Bauleo, F.A., Angeli, G. Urinary excretion of mutagens, thioethers and D-glucaric acid in workers exposed to bitumen fumes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1989, **61**, 335-340.
- [55] Fuchs, J., Hengstler, J.G., Boettler, G., Oesch, F. Primary DNA damage in peripheral mononuclear blood cells of workers exposed to bitumen-based products. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1996, **68(3)**, 141-146.

- [56] Herbert, R., Marcus, M., Wolff, M.S., Perera, F.P., Andrews, L., Godbold, J.H., *et al.* Detection of adducts of deoxyribonucleic acid in white blood cells of roofers by 32P-postlabeling. Relationship of adduct levels to measures of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1990, **16(2)**, 135-143.
- [57] Herbert, R., Marcus, M., Wolff, M.S., Perera, F.P., Andrews, L., Godbold, J.H., *et al.* A pilot study of detection of DNA adducts in white blood cells of roofers by 32P-postlabelling. *IARC Sci Publ*, 1990, **104**, 205-214.
- [58] Toraason, M., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mathias, P., Werren, D., *et al.* DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust and/or asphalt fume exposure. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2001, **74(6)**, 396-404.
- [59] Toraason, M., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mathias, P., Werren, D., *et al.* DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust and/or asphalt fume exposure. Erratum. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2002, **75**, 279.
- [60] Reid, T., Hayden, C., Marlow, D., Rinehart, R., Mierz, J., Werren, D., *et al.* Assessment of DNA damage in workers exposed to roofing asphalt. *Toxicologist*, 2000, **54**, 230.
- [61] Major, J., Jakab, M.G., Tompa, A. Working condition-related improvement in genotoxicological parameters of Hungarian road pavers. *J. Toxicol. Environ. Health A*, 2001, **62(5)**, 319-331.
- [62] Burgaz, S., Erdem, O., Karahalil, B., Karakaya, A.E. Cytogenetic biomonitoring of workers exposed to bitumen fumes. *Mutat. Res.*, 1998, **419(1-3)**, 123-130.
- [63] Hatjian, B.A., Edwards, J.W., Harrison, J., Williams, F.M., Blain, P.G. Ambient, biological, and biological effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Toxicol. Lett.*, 1995, **77(1-3)**, 271-279.
- [64] Järholm, B., Nordstrom, G., Hogstedt, B., Levin, J.O., Wahlstrom, J., Ostman, C. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and genotoxic effects on nonsmoking Swedish road pavement workers. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1999, **25(2)**, 131-136.
- [65] Campo, L., Buratti, M., Fustinoni, S., Cirila, P.E., Martinotti, I., Longhi, O., Cavallo D., Foa, V. Evaluation of Exposure to PAHs in Asphalt Workers by Environmental and Biological Monitoring. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 2006, **1076**, 405-420.
- [66] Cirila, P.E., Martinotti, I., Buratti, M., Fustinoni, S., Campo, L., Zito, E., Prandi, E., Longhi, O., Cavallo, D., Foà, V. Assessment of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Italian asphalt workers. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007, 87-99.

- [67] Buratti, M., Campo, L., Fustinoni, S., Cirila, P.E., Martinotti, I., Cavallo, D., Foà, V.  
Urinary hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons as biomarkers of  
exposure in asphalt workers. *Biomarkers*, 2007, 221-239.

## **8. Impatto ambientale nell'uso stradale del bitume e nella produzione dei suoi derivati**

### **8.1 Il rilascio di inquinanti**

Mentre numerosissimi sono gli studi epidemiologici e le ricerche di laboratorio attualmente disponibili in letteratura relativamente all'esposizione professionale al bitume, e in particolare ai suoi fumi, relativamente pochi sono i lavori scientifici e le indagini riguardanti il rischio di impatto ambientale e di esposizione non professionale connessi con il rilascio di inquinanti durante l'uso del bitume.

Gli inquinanti generalmente considerati sono quelli tipicamente monitorati per le attività industriali:

- Polveri sottili (PM, dall'inglese Particulate Matter). Vengono distinte in PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>. Con PM<sub>10</sub> (polveri inalabili) viene definito il particolato formato da particelle inferiori a 10 µm, di cui le polveri sottili PM<sub>2,5</sub> (polveri toraciche) rappresentano le particelle con diametro inferiore a 2,5 µm. Tale distinzione riflette la differente capacità del particolato di raggiungere le diverse parti dell'apparato respiratorio in funzione delle sue dimensioni: le particelle di diametro compreso tra 10 µm e 2,5 µm sono in grado di penetrare nell'apparato respiratorio dalle cavità nasali fino ai bronchioli, mentre quelle di diametro inferiore a 2,5 µm possono penetrare più profondamente nei polmoni fino agli alveoli [1].
- Composti organici volatili (VOC). Secondo la Direttiva Europea 2004/42/CE (21 Aprile 2004) vengono definiti Composti Organici Volatili quei composti organici che presentano un punto di ebollizione inferiore o uguale a 250 °C alla pressione standard di 101,3 kPa. Una definizione alternativa, spesso utilizzata nelle normative internazionali (ad esempio Direttiva EC 1999/13/EC) definisce i VOC come quei composti organici che presentano a 293.15 K (20°C) una tensione di vapore maggiore o uguale a 0.01 kPa. I VOC comprendono numerose classi di sostanze organiche dalle caratteristiche chimico-fisiche differenti, generalmente liquide a temperatura ambiente e caratterizzate da un punto di ebollizione compreso tra circa 50 e 250 °C alla pressione di 1 atm. Il termine "volatile" indica la tendenza di tali sostanze chimiche ad evaporare a temperatura ambiente. I composti che rientrano in questa categoria sono più di 300. Tra i più noti sono gli idrocarburi alifatici (dal n-esano al n-esadecano, metilesani, ecc.), i terpeni, gli idrocarburi aromatici (benzene e derivati: toluene, xileni, stirene), gli idrocarburi

alogenati (cloroformio, diclorometano, clorobenzeni, ecc.), gli alcoli (etanolo, propanolo, butanolo e derivati), gli esteri, i chetoni, e le aldeidi (tra cui la formaldeide).

- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Composti organici la cui struttura principale è costituita da due o più anelli benzenici condensati. A causa della loro scarsa volatilità non vengono considerati come facenti parte dei VOC (tranne eventualmente il naftalene), e vengono classificati come composti organici semi volatili (SVOC).
- Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)
- Ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>)
- Ossido di carbonio (CO)

Come si nota, ad esclusione degli IPA, si tratta di inquinanti atmosferici la cui fonte di emissione, relativamente al bitume, può essere sostanzialmente identificata con gli impianti di produzione di conglomerato. A conferma di questo non risultano presenti, in letteratura studi specifici sulle emissioni di inquinanti atmosferici da manti stradali, se si prescinde da quelli relativi al rilascio di particolato generato dalla frizione tra pneumatico e manto stradale.

Più complesso è il discorso relativamente agli IPA, di cui già si è ampiamente parlato a proposito dell'esposizione professionale al bitume e ai suoi fumi, che per le loro caratteristiche rappresentano dei microinquinanti ubiquitari.

L'interrogativo centrale, a tal riguardo, è se il bitume debba essere considerato una sorgente antropogenica di IPA, seppur di importanza secondaria rispetto a quelle che attualmente vengono riconosciute come sorgenti antropogeniche principali di tali inquinanti, come ad esempio: la combustione di combustibili fossili e di biomasse, i gas esausti del traffico veicolare, la gassificazione del carbone, le emissioni dei forni a coke, i processi di estrazione dell'alluminio, ecc. [2].

Gli IPA sono composti solidi a temperatura ambiente e presentano punti di ebollizione e di fusione relativamente elevati; la loro tensione di vapore è generalmente bassa ed inversamente proporzionale al numero di anelli aromatici. Di conseguenza, tra gli idrocarburi policiclici aromatici il naftalene è il più volatile, con una tensione di vapore pari a  $10,9 \times 10^{-5}$  bar a temperatura ambiente, mentre il benzo[a]pirene è uno dei meno volatili presentando una tensione di vapore pari a  $8,4 \times 10^{-12}$  bar a temperatura ambiente.

Gli IPA presentano bassissima solubilità in acqua, e la solubilità diminuisce all'aumentare del peso molecolare. Al contrario, questi inquinanti sono lipofili e gli alti valori del coefficiente di ripartizione acqua/n-ottanolo (indicato come Kow) suggeriscono una capacità di bioaccumulazione di tali composti nei tessuti lipidici degli organismi (vedi Tabella 8.1).



**Tabella 8.1 – Parametri chimico-fisici di interesse per la valutazione dell’impatto ambientale degli IPA [3]**

	<b>Tensione di vapore (Pa, 25°C)</b>	<b>Solubilità in acqua (millimoli/L)</b>	<b>logKow(25°C)</b>
Naftalene	10.9	$2.4 \times 10^{-1}$	-
Antracene	$7.5 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	4.54
Fenantrene	$1.8 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-3}$	4.57
Acenaftene	$5.96 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-2}$	3.92
Acenaftilene	-	-	-
Fluorene	$8.86 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	4.18
Fluorantene	$2.54 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-3}$	-
Crisene	$5.7 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-5}$	5.86
Pirene	$8.86 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-4}$	5.18
Benzo[a]antracene	$7.3 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$	5.91
Benzo[a]pirene	$8.4 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-5}$	6.04
Dibenzo[a,h]antracene	$3.7 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-6}$	6.75
Benzo[e]pirene	-	-	-
Benzo[k]fluorantene	-	-	-
Benzo[b]fluorantene	-	-	-
Indeno[1,2,3cd]pirene	-	-	6.584
Benzo[g,h,i]perilene	$6 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-5}$	-

Come microinquinanti organici ambientali gli IPA si riscontrano nell’aria sia in forma gassosa che nel particolato.

Gli IPA contenenti due o tre anelli aromatici permangono principalmente in forma gassosa quando vengono immessi nell’atmosfera e di solito, nel giro di 24 ore vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni radicaliche che hanno inizio con la addizione di un radicale ossidrilico OH.[4]

Gli IPA con 4 o più anelli, al contrario, tendono a venire adsorbiti su particelle di particolato, per la maggior parte di diametro compreso tra 0.1 e 3 µm [5,6].

Gli IPA adsorbiti sulle particelle raggiungono quindi il suolo o i bacini acquiferi attraverso "dry deposition" (precipitazione gravitazionale, diffusione) o "wet deposition" (neve, nebbia, pioggia), mentre gli IPA presenti in atmosfera in fase gassosa, nella zona di interfaccia aria/acqua si ripartiscono tra le due fasi secondo il coefficiente di trasferimento aria/acqua.

Data la loro scarsa solubilità in acqua, gli IPA si trovano, nell'ambiente acquatico, fondamentalmente nei sedimenti. Questo aspetto ha una duplice natura: se da un lato gli IPA vengono immobilizzati, dall'altro il loro accumulo costituisce una riserva che, tramite un continuo e lento rilascio, determina la presenza di IPA nelle acque, anche se in concentrazioni molto basse, consentendone così il trasporto e la distribuzione uniforme [7,8].

Nell'acqua potabile, il livello rappresentativo degli IPA ammonta a pochi ng/L [9].

Sulla base di quanto esposto, le potenziali vie di dispersione nell'ambiente degli IPA e degli altri inquinanti riportati che interessano il bitume (e che verranno di seguito singolarmente analizzate) sono le seguenti:

- emissioni atmosferiche dagli impianti di produzione del conglomerato ad alte temperature (hot mix);
- emissioni atmosferiche dai manti stradali per evaporazione e/o sublimazione;
- rilascio di IPA dalle pavimentazioni stradali attraverso percolazione delle acque atmosferiche (leaching);
- rilascio di particolato generato dalla frizione tra pneumatico e manto stradale.

## **8.2 Emissioni atmosferiche dagli impianti di produzione del conglomerato ad alte temperature (hot mix asphalt)**

Con il termine "hot mix asphalt" (HMA) si definisce la miscela, prodotta a circa 150-160 °C, di materiale litico e bitume in quantità appropriate alla specifica applicazione in campo stradale. L'HMA si distingue dal "warm mix asphalt", nella preparazione del quale l'uso di speciali tecniche e di opportuni additivi permette di ridurre la temperatura di produzione a valori compresi tra 100 e 140 °C. Gli impianti per la produzione di HMA possono essere stazionari o mobili; sulla base del processo di mescolamento possono essere distinti in continui (drum mix plants) e discontinui (batch mix plants) [10]. Negli impianti continui un tamburo essiccante provvede sia all'essiccamento dell'aggregato che al suo mescolamento con il bitume, mentre negli impianti discontinui l'aggregato viene prima essiccato e quindi trasferito in un miscelatore

dove viene mescolato con il bitume. In entrambi i casi l'HMA prodotto viene stoccato in un silo per il successivo carico su automezzi e trasporto sui siti di applicazione.

In Europa, nel 2007 sono stati prodotti complessivamente circa 343 milioni di tonnellate di HMA, di cui 35,1 milioni in Italia., Sempre nel 2007, erano presenti in Italia 650 impianti stazionari e 10 impianti mobili [11].

Nonostante il crescente interesse legato all'impatto ambientale delle attività industriali, non molti sono gli studi relativi alle emissioni degli impianti di produzione di HMA; il più completo ed esaustivo resta certamente il rapporto dell'EPA (U.S. Environmental Protection Agency) pubblicato nel 2000 [12].

In tale rapporto relativo agli USA, sulla base di circa 400 documenti relativi alle emissioni di impianti di produzione di HMA, vengono stimate le emissioni annuali per tipici impianti continui con una produzione pari a 200.000 tonnellate annue e impianti continui con una produzione pari a 100.000 tonnellate annue. Vengono inoltre valutati i singoli contributi alle emissioni totali, considerando sia le sorgenti mobili (i gas di scarico dei motori diesel degli autoveicoli che operano nel sito di produzione), sia le diverse sezioni dell'impianto: in particolare la sezione essiccamento del materiale lapideo e mescolamento, la sezione di stoccaggio dell'HMA e del bitume utilizzato per produrlo, nonché le operazioni di carico e scarico dell'HMA al e dal silo di stoccaggio.

Nel rapporto in oggetto le emissioni di inquinanti associate agli impianti di produzione di HMA includono oltre agli inquinanti riportati (polveri sottili PM<sub>10</sub>, VOC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, IPA) anche i metalli pesanti (hazardous air pollutant metals) la cui concentrazione totale nelle emissioni (total metal HAP) è definita come la somma delle concentrazioni di antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cromo, cobalto, manganese, mercurio, nichel, piombo e selenio, misurate secondo la procedura prescritta dalla U.S. Environmental Protection Agency, EPA Method 29 (40 CFR, Protection of Environment, Ch. I [7-1-05 Edition], Part 60, Appendix A-8).

Dai dati riportati, all'interno degli impianti di produzione di HMA la sorgente di emissioni più significativa appare la sezione di essiccamento del materiale lapideo. Le emissioni di tale sezione comprendono i prodotti di combustione completa (NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e acqua) e incompleta (VOC, CO, SVOC) del combustibile utilizzato per il riscaldamento (che dipenderanno, quindi, dal tipo di combustibile, se gasolio o gas naturale) e polveri sottili PM<sub>10</sub> sostanzialmente provenienti dal materiale litico.

In particolare nel caso degli impianti continui, dalla sezione di essiccamento e mescolamento le emissioni non imputabili alla combustione possono comprendere piccole quantità di VOC e di

IPA provenienti dal bitume e, nel caso venga utilizzato asfalto riciclato, principalmente dai residui organici in esso contenuti. In tali impianti la sezione di essiccamento del materiale lapideo e mescolamento con il bitume costituisce la sorgente della quasi totalità delle emissioni di PM<sub>10</sub>, che risultano di scarsissima rilevanza nelle sezioni successive.

Negli impianti discontinui, al contrario, vi è un contributo alle emissioni totali di PM<sub>10</sub> nelle sezioni successive all'essiccamento e precedenti il mescolamento con il bitume, cioè nelle fasi di vaglio e di eventuale frantumazione del materiale litico e nel trasferimento al miscelatore. Dall'analisi di quanto trattenuto dai sistemi preposti alla captazione delle polveri e presenti in tali tipologie di impianto risulta la presenza, oltre che di polveri aggregate, di tracce di VOC e di un aerosol creato dalla condensazione di vapori organici provenienti principalmente dalla sezione di mescolamento. Quantitativamente tali emissioni sotto forma di aerosol dipenderanno, ovviamente, dalla temperatura a cui il processo di mescolamento viene realizzato.

In Tabella 8.2 vengono riportati i valori stimati per le emissioni totali degli inquinanti in oggetto (esclusi gli IPA) di due tipici impianti continui e discontinui.

**Tabella 8.2 – Emissioni totali per tipici impianti discontinui e continui**

	impianti discontinui		impianti continui	
	gas naturale	gasolio	gas naturale	gasolio
PM <sub>10</sub> (g/ton HMA)	48,5	48,5	70,3	70,3
VOC (g/ton HMA)	6,8	6,8	22,7	22,7
NO <sub>x</sub> (g/ton HMA)	13,2	56,3	13,2	27,2
SO <sub>2</sub> (g/ton HMA)	2,2	39,9	1,6	5,0
CO (g/ton HMA)	185,9	185,9	63,5	63,5
Metalli (mg/ton HMA)	6,4	6,4	36,5	43,0

Per quanto specificatamente riguarda gli IPA, dalle stime riportate per gli impianti U.S.A. [12] emergono le seguenti evidenze:

- le emissioni totali di IPA risultano estremamente differenti per le due tipologie di impianto. I valori normalizzati risultano pari rispettivamente a circa 58,5 mg IPA/tonnellata di HMA per gli impianti discontinui e compresi tra 112,5 e 427,5 mg IPA/tonnellata di HMA per gli impianti continui.

- Per entrambe le tipologie di impianto il contributo maggiore alle emissioni di IPA è imputabile alla sezione di essiccamento del materiale lapideo e di mescolamento (circa l'84 % per gli impianti discontinui e dal 74 al 92 % circa per gli impianti continui).
- Le operazioni di carico e scarico dell'HMA al e dal serbatoio di stoccaggio, valutate per gli impianti continui, contribuiscono dal 19,6 al 5,2 % circa alle emissioni di IPA totali.
- Il contributo dovuto allo stoccaggio del bitume è pari a circa 0,9 % per gli impianti discontinui e variabile da 0,2 a 0,06 % circa per gli impianti continui.

La variabilità dei valori relativi alle emissioni di IPA degli impianti continui sono correlate al combustibile (gas naturale o olio combustibile, rispettivamente per i valori più bassi e più alti riportati) utilizzato per il riscaldamento della sezione di essiccamento del materiale lapideo e di mescolamento; ovviamente, in funzione del tipo di combustibile utilizzato in tale sezione varierà, di conseguenza, il peso percentuale delle altre fonti di emissione.

Tale dipendenza dal combustibile utilizzato non si riscontra, invece, nel caso degli impianti discontinui, in cui i valori di emissione di IPA stimati per tale sezione dell'impianto sono i medesimi sia utilizzando gas naturale che olio combustibile.

A parità di combustibile utilizzato, quindi, dalle stime riportate si evince che le emissioni di IPA da un impianto discontinuo a gas naturale sono pari al 52 % delle emissioni di IPA di un corrispondente impianto continuo a gas naturale. Nel caso di utilizzazione di olio combustibile le emissioni stimate di IPA di un impianto discontinuo saranno pari a circa il 14 % delle emissioni di IPA di un analogo impianto continuo.

Nell'ambito dei fattori di emissione sviluppati dall'EPA e aggiornati nel 2004 [13] per gli impianti di produzione di HMA, per gli IPA totali (rappresentati in questo caso dalla sommatoria dei 16 idrocarburi policiclici aromatici considerati inquinanti prioritari dall'EPA:  $\Sigma$ 16 EPA PAH) vengono riportati i seguenti valori:

**Tabella 8.3 – Fattori di emissione di IPA per tipici impianti discontinui e continui**

	impianti discontinui		impianti continui	
	gas naturale	gasolio	gas naturale	gasolio
Fattore di emissione (mg IPA/ton HMA)	49,5	49,5	85,5	396

È evidente, anche in questo caso, la dipendenza delle emissioni di IPA dal combustibile utilizzato nell'impianto e la notevole differenza del livello di emissioni, a parità di combustibile utilizzato, tra le due tipologie di impianto. I fattori di emissione sono perfettamente in linea con i valori stimati per la sezione di essiccamento del materiale lapideo e di mescolamento già riportati [12].

Fattori di emissioni più elevati, pari a 139 mg IPA/ton HMA, sono riportati come valori medi per 6 impianti discontinui in uno studio svolto a Taiwan da Lee *et al* [14]. Il medesimo studio riporta anche i valori (con alte deviazioni standard relative) di concentrazione totale degli IPA nelle emissioni al camino delle singole sezioni dell'impianto, pari rispettivamente a 354  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  per la sezione di mescolamento, 107  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  per la sezione di carico e 83.7  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  per la sezione di preriscaldamento. Gli autori suggeriscono che la maggior parte degli IPA siano originati dal combustibile utilizzato (olio combustibile).

I soli dati disponibili relativi a un campionamento non in-situ sembrano quelli di uno studio volto a determinare la composizione organica di particolato atmosferico campionato presso la Bab-Ezzouar University (Algeri), a circa 200 metri da un non meglio identificato "grande impianto per la produzione di asfalto" [15]. In questo lavoro vengono riportate concentrazioni di IPA e nitroderivati comprese tra 44 e 100  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Pur non escludendo il contributo di emissioni biogeniche, gli autori considerano l'impianto in oggetto come la più probabile fonte di emissione di tali inquinanti.

### **8.3 Emissioni atmosferiche dai manti stradali per evaporazione e/o sublimazione**

Non sono attualmente disponibili dati relativi alla emissione di inquinanti atmosferici dai manti stradali per semplice evaporazione, né relativi alla potenziale sublimazione a temperatura ambiente di IPA dal bitume presente nei manti stradali. In particolare quest'ultimo fenomeno appare comunque improbabile, alla luce delle caratteristiche chimico-fisiche di questi composti, della matrice complessa in cui essi sono contenuti e dell'intervallo di temperatura considerato.

### **8.4 Rilascio di IPA dalle pavimentazioni stradali attraverso percolazione delle acque meteoriche (leaching)**

Nell'ultimo decennio sono stati pubblicati svariati studi [16-22] relativi al potenziale rilascio di IPA dai manti stradali per dilavamento e percolazione delle acque meteoriche, e alla eventuale conseguente contaminazione da IPA delle acque superficiali. In tali studi le concentrazioni di

IPA riscontrate nel percolato sono risultate inferiori ai limiti previsti per le acque superficiali dalle normative di molte nazioni europee e notevolmente al di sotto dei limiti stabiliti dall'Unione Europea per l'acqua potabile (0.01 µg/L per il benzo[a]pirene e 0.1µg/L per la somma di benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[g,h,i]perilene e indeno[1,2,3cd]pirene).

Più specificatamente, per quanto riguarda il potenziale rilascio di IPA per dilavamento delle pavimentazioni stradali, le analisi eseguite in alcuni studi su campioni di acque di percolazione da manti stradali non permettono di distinguere tra gli inquinanti eventualmente rilasciati dal bitume e quelli invece provenienti dai gas esausti del traffico veicolare e dalle microparticelle di pneumatico generate dal contatto tra battistrada e pavimentazione stradale, che saranno oggetto di analisi nel successivo paragrafo.

Per una valutazione specifica del potenziale rilascio di IPA dal bitume presente nel manto stradale sono stati quindi svolti studi di laboratorio su campioni di bitume, consistenti in prove di percolazione e successiva analisi del percolato secondo procedure standardizzate.

Nel loro studio del 2001, Brandt & DeGroot [16] attraverso test di rilascio in condizioni statiche (Static Migration Test, Dutch Norm NEN 7345) e in condizioni dinamiche (185CEN/TC292, European Centre for Normalisation, 1999) hanno valutato il potenziale rilascio di IPA in nove bitumi differenti. I risultati mostrano il raggiungimento di condizioni stazionarie in 4-9 giorni, con la presenza nelle soluzioni ottenute, prevalentemente di naftalene (da 0.9 a 371 ng/L) e fenantrene (da 2.9 a 182 ng/L). Tali livelli, ben al di sotto dei limiti europei per le acque di superficie, non sono stati considerati tali da costituire un fattore di rischio per gli ambienti acquatici.

Nel 2002 Kriech *et al* [17] hanno pubblicato uno studio di laboratorio condotto su 10 campioni di bitume (6 da pavimentazioni stradali e 4 usati nella impermeabilizzazione dei tetti) utilizzando il metodo US EPA SW846-1311 (Toxic Characteristic Leachability Procedure, TCLP), analizzando nei percolati ottenuti la presenza dei 29 principali IPA (mediante analisi GC/MS, US EPA SW846-8270B). I risultati ottenuti mostrano assenza di tutti gli IPA ricercati (valori al di sotto della soglia di rilevamento) per i percolati ottenuti dai 4 campioni di bitume per uso nella impermeabilizzazione dei tetti, mentre nei percolati di 2 dei 6 bitumi da pavimentazioni stradali risultavano presenti quantità rilevabili di naftalene e fenantrene, inferiori comunque al limite previsto per le acque potabili negli USA (0,15µg/L).

Già in precedenza lo stesso autore [18] utilizzando il medesimo metodo US EPA SW846-1311 aveva condotto uno studio su campioni di HMA. Nei percolati, ad eccezione del naftalene (250 ÷

310 ng/L), tutti gli altri IPA risultavano al di sotto del limite di rilevamento, compreso tra 194 ng/L per IPA contenenti due anelli aromatici e 20 ng/L per gli IPA con un numero superiore di anelli aromatici (da 3 a 6).

In un lavoro più recente [19] è stato analizzato il rilascio di IPA da quattro campioni di HMA mediante test in condizioni statiche (Static Migration Test, Dutch Norm NEN 7345) e test in colonna (rapporto corrispondente liquido/solido pari a 100L/Kg). I risultati forniscono evidenze che il rilascio di IPA è controllato dalla diffusione. Il modello elaborato su tali dati indica che in 25 anni soltanto una minima parte degli IPA contenuti nell'HMA viene rilasciato (da 0,004 a 1,1 % per cinque tra i principali IPA), corrispondente a 0,5 mg/m<sup>2</sup> di superficie asfaltata a contatto con l'acqua. Sulla base dei dati e delle analisi riportate gli autori ritengono molto improbabile che il rilascio di IPA dal manto stradale fornisca un contributo sostanziale ai livelli di tali inquinanti presenti nei terreni circostanti.

Per quanto infine riguarda l'asfalto riciclato, Brantley & Townsend [20] riportano prove di percolazione standard (batch e in colonna) eseguite su campioni prelevati in impianti della Florida. Nei percolati ottenuti tutti i 16 IPA inquinanti prioritari sono risultati al di sotto del limite di rilevamento, compreso tra 0.25 e 5 µg/L.

Norin & Stromvall [21] riportano dati di percolazione in colonna su campioni di asfalto riciclato immagazzinato, indicando una concentrazione degli IPA a più alto peso molecolare maggiore nei percolati da campioni provenienti da stoccaggi prolungati. Gli autori sottolineano la presenza di inquinanti provenienti dai gas esausti del traffico veicolare e dalle microparticelle di pneumatico generate dal contatto tra battistrada e pavimentazione stradale come cofattori di rilascio oltre al bitume.

Sempre relativamente all'asfalto riciclato, Legret *et al* [22] riportano nel loro studio i risultati ottenuti su campioni di asfalto riciclato sottoposti a test statici e su colonna. Il confronto con quanto ottenuto su asfalti "nuovi" con le medesime tecniche indica un contenuto di IPA superiore nei percolati relativi ai campioni di asfalto riciclato. In tutti i casi, comunque, il rilascio viene giudicato complessivamente moderato e al di sotto dei limiti di rilevamento per la maggior parte dei singoli IPA.

### **8.5 Rilascio di particolato generato dalla frizione tra pneumatico e manto stradale**

Negli ultimi anni molti lavori hanno preso in considerazione le emissioni di particelle ultrafini generate dal traffico veicolare (road dust) e il loro contenuto in inquinanti, tra i quali



gli IPA [23-30]. Generalmente in tali articoli tra le molteplici potenziali cause di tali emissioni è sempre riportato anche il rilascio di particolato proveniente dall'usura del manto stradale.

In tutti tali studi viene comunque messa in rilievo la difficoltà di quantificare gli apporti delle differenti sorgenti che contribuiscono alla concentrazione totale di IPA misurata, che principalmente vengono identificate nei gas esausti dei motori diesel, nelle particelle di pneumatico generate dal contatto tra battistrada e pavimentazione stradale, negli oli lubrificanti o nelle particelle generate dall'usura del manto stradale [31]. Per la determinazione dell'origine degli IPA riscontrati viene in genere utilizzata la loro composizione e i rapporti relativi in cui alcuni di essi sono presenti, che costituiscono nell'insieme un profilo rapportabile a ciascuna sorgente di tale inquinamento. Gli IPA, però, si biodegradano e fotodegradano facilmente nell'ambiente e la degradabilità di ciascun composto è piuttosto differente [32]. Di conseguenza i profili di IPA utilizzati per la determinazione della loro origine potrebbero non mantenersi stabili in differenti condizioni ambientali.

In un recente articolo [30], relativo alla identificazione della natura e della origine delle particelle submicrometriche generate dalla frizione tra pneumatico e manto stradale, tale problema viene risolto utilizzando un simulatore (VTI road simulator) in modo da escludere i fattori di incertezza dovuti alla degradabilità degli IPA e alla compresenza di differenti sorgenti di particelle ultrafini. I dati riportati indicano, anche se in modo non totalmente conclusivo, che le particelle submicrometriche analizzate sono originate dai pneumatici e non dal bitume presente nella pavimentazione stradale.

Anche se non viene escluso, in nessuno degli articoli disponibili attualmente è riportata evidenza di un chiaro contributo del manto stradale alla formazione di tali particelle, provenienti per lo più dai pneumatici e dai gas di scarico dei motori diesel.

## **8.6 Conclusioni**

Dalla analisi della letteratura relativa a tutte le possibili vie di dispersione nell'ambiente dei principali inquinanti che interessano il bitume nelle varie fasi del suo utilizzo più diffuso e che possono quantificare il rischio di impatto ambientale e di esposizione non professionale correlati a tale materiale, emerge chiaramente una difficoltà intrinseca nella univoca identificazione della sorgente di tali inquinanti.

Se nel caso della valutazione del rilascio di IPA dalle pavimentazioni stradali attraverso percolazione delle acque meteoriche è stato infatti possibile, attraverso prove di laboratorio

standardizzate, fornire risposte esaurienti che dimostrano un potenziale di rischio associato al bitume estremamente basso, già più complessa appare l'identificazione del bitume come sorgente degli IPA rilasciati da campioni di asfalto riciclato, dove alcuni cofattori di rilascio (principalmente i gas esausti del traffico veicolare e le particelle ultrafini di pneumatico generate dal contatto tra battistrada e pavimentazione stradale, depositatisi sul manto stradale e intrappolati nella sua struttura porosa) possono contribuire in modo sostanziale alla concentrazione di IPA presente nel percolato.

Il problema è del tutto analogo nel caso delle emissioni di particolato dovuto al traffico veicolare, dove non è possibile una chiara e univoca identificazione dei differenti contributi alla generazione delle particelle ultrafini e degli inquinanti (gli IPA) in esse contenuti analizzando campioni di particolato prelevate direttamente in situ. In tale ambito particolarmente utili possono risultare gli studi di laboratorio eseguiti utilizzando dei simulatori, ancora scarsamente applicati in questo particolare settore di ricerca.

Più complessa è ovviamente la valutazione dell'impatto ambientale e del rilascio di inquinanti potenzialmente dannosi per la salute umana associati al bitume utilizzato negli impianti di produzione del conglomerato ad alte temperature (HMA). La complessità di questi impianti, la concomitante presenza di varie fonti di emissione per i differenti inquinanti (dal combustibile utilizzato, al materiale litico, al bitume, fino ai gas esausti dei veicoli preposti al trasporto delle materie prime e del prodotto finito) e la dipendenza sostanziale delle emissioni dalla corretta gestione delle diverse sezioni dell'impianto determinano infatti, ancora una volta, una difficile valutazione dei differenti contributi alle emissioni totali. Gli studi e i rapporti tecnici attualmente disponibili, relativi alle emissioni degli impianti di produzione di HMA, risultano comunque piuttosto conclusivi e permettono una valutazione, attraverso i fattori di emissione sviluppati dall'EPA, sia delle emissioni totali sia dei contributi alle emissioni delle differenti sezioni degli impianti. In tale contesto risulta evidente che le emissioni da tali impianti di inquinanti prodotti da combustione completa o incompleta sono dello stesso ordine di grandezza di quelle di qualsiasi impianto che utilizzi una equivalente quantità di combustibile, mentre le polveri sottili saranno sostanzialmente provenienti dal materiale litico. Il contributo alle emissioni fornito dal bitume appare relativamente basso, sempre che, ovviamente, vi sia una corretta gestione di tale materiale, soprattutto relativamente alla sua temperatura di stoccaggio e di miscelazione durante la preparazione del conglomerato.

## Riferimenti

- [1] WHO. Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Geneva, World Health Organization, 2006.  
<http://www.euro.who.int/Document/E90038.pdf>
- [2] WHO. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Selected non-Heterocyclic. Environmental Health Criteria 202. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety; 1998.
- [3] Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol. II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans. 1992. Boca Raton, FL, Lewis Publishers.
- [4] J. Arey. Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitoarenes. In: A.H. Neilson, Editor, *The Handbook of Environmental Chemistry 3.1. PAHs and Related Compounds (Chemistry)*, Springer, Berlin, 1998, pp. 347–385.
- [5] Dimashki, M., Lim, L.H., Harrison, R.M., Harrad, S. 2001. Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 2264-2267.
- [6] ATSDR, 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. NTIS PB95264370.
- [7] Menzie, C.A., Potocki, B.N., Santodono, J. Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1278-1284.
- [8] Neff, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment; Sources Fates and Biological Effects. 1978. Prepared for the American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [9] WHO. Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Report No HO/SDE/WSH/03.04/59. Geneva, World Health Organization, 2003.
- [10] Roberts, F.L., Kandhal, P.S., Brown, E.R., Lee, D.Y., Kennedy, T.W. *Hot Mix Asphalt Material Design and Construction*, 2<sup>nd</sup> ed.; NAPA Research and Education Foundation. Lanham, MD, 1996, p 15.

- [11] EAPA. Asphalt in Figures 2007. European Asphalt Pavement Association.  
<http://www.eapa.org/START/AIF/EAPA-AsphaltinFigures2007.pdf>
- [12] EPA. Hot Mix Asphalt Plants. Emission Assessment Report. EPA Document No EPA 454/R-00-019. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2000.  
[http://www.asphaltrubber.org/ari/Emissions/Hot\\_Mix\\_Asphalt\\_Emission\\_Assessment\\_Report.pdf](http://www.asphaltrubber.org/ari/Emissions/Hot_Mix_Asphalt_Emission_Assessment_Report.pdf)
- [13] EPA. Emission Factor Documentation for AP-42. Section 11.1 Hot Mix Asphalt Plants. Final Report. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2004.  
<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch11/bgdocs/b11s01.pdf>
- [14] Lee, W.J., Chao, W.H., Shih, M., Tsai, C.H., Chen, T.J., Tsai, P.J. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from batch hot mix asphalt plants. *Environ Sci. Technol.*, 2004, **38(20)**, 5274-5280.
- [15] Yassaa, N., Brahim, Y.M., Cecinato, A., Marino, F. Chemical characteristics of organic aerosol in Bab-Ezzouar (Algiers). Contribution of bituminous product manufacture. *Chemosphere*, 2001, **45(3)**, 315-322.
- [16] Brandt, H.C.A., DeGroot, P.C. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water Research*, 2001, **35(17)**, 4200-4207.
- [17] Kriech, A.J., Kurek, J.T., Osborn, L.V., Wissel, H.L., Sweeney, B.J. Determination of polycyclic aromatic compounds in asphalt and in corresponding leachate water. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2002, **22(3-4)**, 517-535.
- [18] Kriech, A.J. Leachability of Asphalt and Concrete Pavements. 1997. American Asphalt Institute.  
[http://www.asphaltinstitute.org/Upload/Leachability\\_Asphalt\\_and\\_Concrete\\_Pavements.pdf](http://www.asphaltinstitute.org/Upload/Leachability_Asphalt_and_Concrete_Pavements.pdf)
- [19] Birgisdottir, H., Gamst, J., Christensen, T.H. Leaching of PAHs from hot mix asphalt pavements. *Environ. Eng. Sci.*, 2007, **24 (10)**, 1409-1421.
- [20] Brantley, A.S., Townsend, T.G. Leaching of pollutants from reclaimed asphalt pavement. *Environ. Eng. Sci.*, 1999, **16 (2)**, 105-116.
- [21] Norin, M., Stromvall, A.M. Leaching of organic contaminants from storage of reclaimed asphalt pavement. *Environmental Technology*, 2004, **25(3)**, 323-340.

- [22] Legret, M., Odie, L., Demare, D., Jullien, A. Leaching of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from reclaimed asphalt pavement. *Water Research*, 2005, **39**, 3675-3685.
- [23] Takada, H., Onda, T., Ogura, T. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 1179-1186.
- [24] Faure, P., Landais, P., Schlepp, L., Michels, R. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 1174-1181.
- [25] Pengchai, P., Nakajima, N., Furumai, H: PAH profiles of vehicle exhaust, tires and road materials and their contributions to PAHs in road dusts. *Environ. Sci.*, 2002, **15**, 433-442.
- [26] Boving, T.B., Stolt, M.H., Augenstern, J., Brosnan, B. Potential for localized groundwater contamination in a porous pavement parking lot setting in Rhode Island. *Environ. Geol.*, 2008, **55**, 571-582.
- [27] Kose, T., Yamamoto, T., Anegawa, A., Mohri, S., Ono, Y. Source analysis for polycyclic aromatic hydrocarbon in road dust and urban runoff using marker compounds. *Desalination*, 2008, **226**, 151-159.
- [28] Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, 2008, **153**, 594-601.
- [29] Murakami, M., Nakajima, F., Furumai, H. Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. *Chemosphere*, 2005, **61**, 783-791.
- [30] Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G., Gustafsson, M. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement-tire interface. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**, 1314-1323.
- [31] Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 1892-1904.
- [32] Niu, J., Chen, J., Martens, D., Quan, X., Yang, F., Kettrup, A., Schramm, K. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on spruce *Picea abies* (L.) Karst. needles under sunlight irradiation. *Environ. Pollut.*, 2003, **123**, 39-45.

## 9. Conclusioni generali

Sulla base della analisi condotta della letteratura scientifica e tecnica attualmente disponibile, appare che il bitume, materiale inerte e solido a temperature inferiori a 50-70 °C, non presenti, in condizioni ambiente, particolari problemi tossicologici, anche perché ottenuto attraverso processi ad alta temperatura che garantiscono la rimozione dei composti più volatili.

Quando invece il bitume in uso viene riscaldato per lunghi tempi a temperature superiori a 180-200 °C, presenta delle emissioni sotto forma di vapori e aerosol. In tal caso si possono formare, soprattutto per pirolisi, numerose sostanze volatili, molte delle quali normalmente non presenti nel bitume. I vapori e gli aerosol prodotti dal bitume a caldo vengono considerati sotto il termine unico di "fumi del bitume".

Quando si valuta il rischio di esposizione non professionale e l'impatto ambientale correlati all'uso al bitume e ai suoi fumi, l'analisi della letteratura relativa a tutte le possibili vie di dispersione nell'ambiente dei principali inquinanti fa emergere chiaramente una difficoltà intrinseca nella identificazione univoca della sorgente di tali inquinanti.

Nel caso della valutazione del rilascio di IPA (idrocarburi policiclici aromatici) dalle pavimentazioni stradali attraverso percolazione delle acque meteoriche, è stato possibile, attraverso prove di laboratorio standardizzate, fornire risposte esaurienti, che dimostrano essere estremamente basso il potenziale di rischio associato al bitume. Questa valutazione è sostenuta anche dalla presenza di importanti cofattori di rilascio (principalmente i gas di scarico del traffico veicolare e le particelle ultrafini derivanti dal consumo dei pneumatici e intrappolate nella struttura porosa del manto stradale), che possono contribuire in modo sostanziale alla concentrazione di singoli IPA, eventualmente riscontrata nel percolato.

Esaminando il caso del rilascio di particolato generato dalla frizione tra pneumatico e manto stradale, il problema risulta analogo, dato che non è possibile una chiara e univoca identificazione dei differenti contributi alla generazione delle particelle ultrafini e degli inquinanti (gli IPA) in esse contenuti, anche analizzando campioni di particolato prelevati direttamente in situ.

Anche per quanto riguarda il rilascio di inquinanti collegato all'uso del bitume negli impianti di produzione del conglomerato ad alte temperature (HMA), la valutazione dei singoli differenti contributi alle emissioni totali risulta molto difficile. In questo caso gli elementi critici sono la complessità di tali impianti e la concomitante presenza di varie fonti di emissione per i differenti inquinanti, come ad esempio il combustibile utilizzato come fonte di calore, il materiale inerte, il

bitume utilizzato, fino ai gas di scarico dei veicoli utilizzati per il trasporto delle materie prime e del prodotto finito. Inoltre c'è una dipendenza sostanziale delle emissioni dalla corretta gestione delle condizioni operative delle diverse sezioni dell'impianto.

Rimanendo a livello di emissioni per il singolo impianto di produzione di HMA, il rapporto dell'EPA (U.S. Environmental Protection Agency), pubblicato nel 2000, risulta piuttosto conclusivo e permette una valutazione globale, attraverso i fattori di emissione sviluppati dall'EPA stessa e aggiornati nel 2004, sia delle emissioni totali sia dei singoli contributi dovuti alle differenti sezioni degli impianti.

In tale contesto le emissioni degli inquinanti prodotti da combustione (completa o incompleta), appaiono dello stesso ordine di grandezza per tutti gli impianti di produzione del conglomerato che utilizzano un'equivalente quantità di combustibile, mentre le polveri sottili provengono sostanzialmente dal materiale inerte. In questo contesto il contributo alle emissioni fornito dal bitume appare relativamente basso, sempre che, ovviamente, vi sia una corretta gestione di tale materiale, soprattutto relativamente alla sua temperatura di stoccaggio e di miscelazione durante la preparazione del conglomerato.

Per quanto riguarda il rischio associato all'esposizione professionale, gli studi e le ricerche effettuati sul bitume e in particolar modo sui suoi fumi, si possono distinguere in due principali tipologie: la prima comprende le sperimentazioni *in vivo* e *in vitro*, volte a valutare la tossicità e i potenziali effetti carcinogenici e genotossici; la seconda riguarda gli studi di tipo epidemiologico (prospettivi, retrospettivi e trasversali) relativi alla esposizione professionale.

Questi ultimi studi, valutati e riveduti da organizzazioni e autorità nazionali e internazionali, complessivamente non forniscono dati che possano essere ritenuti sufficienti e adeguati per una chiara identificazione dei fumi del bitume come cancerogeni. In tutti questi gli studi epidemiologici si riscontrano difficoltà analoghe, che rendono ardua l'interpretazione univoca e definitiva dei risultati.

Una corretta valutazione è complicata dalla inevitabile presenza di cofattori di esposizione, sia professionale (quali fumi di catrame di carbone, prodotti di combustione di oli combustibili, gas di scarico da motori diesel, ecc.), sia legati alle abitudini e allo stile di vita degli operatori (fumatori o non fumatori, abitudini alimentari, luogo di residenza,).

Inoltre è necessario tener conto di altri fattori di rischio (professionali o meno) come l'esposizione a fibre minerali, polveri sottili, formaldeide, l'abuso di alcolici, ecc.

Tra gli studi epidemiologici il più noto e completo è quello condotto recentemente dalla IARC (International Agency for Research on Cancer), ma anche tale studio, nonostante la sua

accuratezza, complessità e vastità (in termini di nazioni coinvolte, numero degli operatori analizzati e durata del *follow-up*) non ha portato a risultati che permettano di trarre conclusioni definitive e univoche sulla potenziale cancerogenicità dei fumi del bitume. Di conseguenza si è deciso di estendere tale studio con un'indagine epidemiologica retrospettiva sui casi di decessi per tumore riscontrati nel campione, onde stabilirne in modo univoco le cause. I risultati di tale studio non sono ancora stati resi pubblici.

In conclusione va comunque evidenziata l'evoluzione che ha interessato negli ultimi decenni l'industria dell'asfalto (intesa come produzione e posa in opera del conglomerato bituminoso) che ha riguardato principalmente l'attenzione verso i problemi ambientali e le condizioni di lavoro degli operatori e che, di conseguenza, ha condotto a una maggiore attenzione e controllo sulla qualità dei materiali, le procedure operative e le tecnologie utilizzate.

In tal senso un certo numero di dati riportati in letteratura e risalenti al secolo scorso potrebbero attualmente risultare obsoleti o comunque da valutare criticamente, considerando procedure e metodi utilizzati nei singoli studi e comparandoli con quelli più recenti, che meglio riproducono le condizioni più corrette di lavorazione e posa in opera del bitume attualmente applicate.