

SITEBSi srl
**Rassegna
del bitume**

RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE

ESTRATTO DAL N° **25/95**

Caratteristiche del bitume in rapporto a salute e sicurezza

Carlo Giavarini

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Marco Scarsella

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Caratteristiche del bitume in rapporto a salute e sicurezza

Bitumen characteristics related to health and safety

CARLO GIAVARINI, MARCO SCARSELLA
Dip. Ingegneria Chimica, Università di Roma "La Sapienza"

Riassunto

La relazione passa in rassegna le principali caratteristiche chimiche e fisiche del bitume e dei suoi fumi, soprattutto in relazione agli aspetti sanitari e tossicologici. Si accenna allo stato dell'arte sulla sperimentazione di laboratorio su animali, senza trascurare gli studi epidemiologici (IARC) fatti sui lavoratori interessati al settore bitume. In questo campo resta ancora molto da fare.

Summary

The report describes the main physical and chemical properties of bitumen and its fumes, related to health and toxicity. The characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons contained in the bitumen are especially considered. The effect of bitumen, condensates, and fumes on animals (laboratory tests), is also considered, as well as the (IARC) epidemiological studies. In this field most work is still to be done.

1. Introduzione

Una fondamentale caratteristica della società industriale di quest'ultimo quarto di secolo è l'accresciuta sensibilità per i problemi ambientali e per la tossicità dei prodotti chimici e industriali in genere.

I progressi compiuti dalla ricerca, specie in campo medico, lo sviluppo di nuove e sofisticate metodologie chimico-analitiche, la miglior collaborazione tra gli organismi pubblici ed una industria sempre più responsabile, hanno permesso di raggiungere notevoli risultati in questo settore.

Tra gli innumerevoli prodotti oggi oggetto di attenzione rientra anche il bitume, sospetto di cancerogenicità, nonostante la apparente sicurezza che deriva dall'origine anche naturale del prodotto e

da un uso plurimillenario (il bitume era usato e commercializzato già 6000 anni fa [1]).

Il cosiddetto "impatto" della eventuale cancerogenicità di componenti del bitume sulla salute pubblica potrebbe essere notevole: si consideri che nel 1993 la produzione di "hot mix asphalt", cioè di miscele di aggregati minerali e bitume preparate a caldo (conglomerato), è stata approssimativamente di 250 milioni di tonnellate nell'Europa occidentale e di circa 450 milioni di tonnellate negli Stati Uniti [2]; in Europa sono attivi circa 4000 impianti per la preparazione di conglomerato, nei quali lavorano circa 40000 operatori. Nel 1974 il National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) stimò in 2 milioni i lavoratori USA impiegati nel settore dei bitumi; nel 1989 il numero complessivo degli addetti alla manutenzione delle autostrade statunitensi a contatto con materiali asfaltici, al momento e in precedenza, venne stimato essere superiore alle 500000 unità [3].

Tali cifre rappresentano soltanto una piccola aliquota degli operatori che in tutto il mondo maneggiano o hanno maneggiato bitumi, membrane, derivati bituminosi o comunque materiali asfaltici, operatori che, potenzialmente, sono stati o sono esposti agli effetti del bitume stesso. Un enorme capitale umano, che aspetta dal mondo della scienza una risposta sulla fondatezza dei sospetti sorti negli ultimi decenni circa la cancerogenicità del bitume, e dall'industria una sempre maggiore tutela della salute e della sicurezza all'interno del proprio ambito lavorativo.

2. Definizione, classificazione e uso del bitume

La American Society for Testing and Materials, o ASTM [4] 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, noto in inglese come "native asphalt" (ricordiamo che negli USA "asphalt" e "bitumen" sono sinonimi) è presente sotto forma di laghi o depositi negli USA, in Venezuela, a Trinidad, in Medio Oriente. Esso è stato utilizzato fin dall'antichità principalmente come legante nella costruzione di edifici e come impermeabilizzante. Ampia diffusione commerciale ha avuto nel secolo scorso il bitume naturale proveniente da Trinidad, il cui uso nella pavimentazione stradale negli USA risale al 1874 [5,61].

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, in Francia, Sicilia, Albania, Svizzera e Germania [7].

In pratica, fino agli inizi del secolo gran parte del bitume utilizzato era di origine naturale [8]. Lo sviluppo dell'industria petrolifera ha messo a disposizione quantità sempre maggiori di bitume originate dalla raffinazione del petrolio, che oggi costituisce la fonte primaria di tale materiale. Va comunque ricordato che anche il bitume cosiddetto naturale è stato originato, in tempi remoti, dal petrolio attraverso processi naturali.

Le caratteristiche del bitume proveniente dalla raffinazione del petrolio derivano sia dalla natura del grezzo di origine, sia dal processo di produzione utilizzato. Si hanno così i bitumi da distillazione diretta e quelli da processi termici, i bitumi ricostruiti o "sintetici", i bitumi soffiati (ossidati), i bitumi, flussati, le emulsioni di bitume.

La classificazione dei bitumi si basa ancor oggi su un limitato numero di saggi fisici, relativi soprattutto a misure, dirette o indirette, di consistenza e viscosità [9]. In Tabella 1 sono riportate le principali proprietà fisiche ed i relativi metodi di determinazione ASTM per due classi di bitume: stradale ed ossidato.

In Europa vengono prodotte circa 20 milioni di tonnellate di bitume, di cui circa l'80% destinato ad applicazioni stradali, il 10% alla produzione di materiali impermeabilizzanti e di copertura, il restante 10% ad applicazioni industriali che vanno dalle vernici bituminose alle componenti elettriche. Nelle applicazioni stradali vengono principalmente utilizzati bitumi classificati come "stradali", mentre

Tabella 1 - Proprietà fisiche di bitumi stradali e ossidati

	Metodo ASTM	Bitume stradale	Bitume ossidato
Penetrazione, dmm (25°C)	D 5	40-300	0-55
Palla e Anello, °C	D 36	30-60	60-130
Punto di ebollizione, °C	D 2887	>470	>400
Punto di infiammabilità, °C	D 92	>230	>250
Viscosità, mm ² /s	(60°C) D 2171	200-2500	-
	(135°C) D 2170	80-400	-
	(200°C) D 2170	-	100-1000
Densità, kg/cm ³	D 70	1000-1050	1000-1050

nella preparazione di membrane e materiali impermeabilizzanti si utilizzano bitumi ossidati e, soprattutto, bitumi modificati con materiali polimerici.

Il bitume non deve essere confuso con catrami e peci, prodotti questi ottenuti dalla distillazione distruttiva di materiali carboniosi: pur avendo avuto per un lungo periodo applicazioni analoghe in campo stradale e nella preparazione di impermeabilizzanti, bitume e catrame differiscono profondamente, oltre che per i processi di produzione, anche per proprietà fisiche e composizione chimica [10].

L'uso di catrami e peci, sia come tali, sia mescolati a bitumi e derivati bituminosi, va scomparendo, a causa della presenza in tali materiali di quantità significative di idrocarburi policiclici aromatici [11], la cancerogenicità di molti dei quali è stata ampiamente documentata [12]. Gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons) sono anche tra i principali responsabili della sospetta carcinogenicità del bitume. Prima però di chiedersi se il bitume è o non è dannoso alla salute degli operatori, si deve affrontare il problema della sua composizione chimica.

3. Composizione chimica del bitume

"Compositional analysis of petroleum fractions: the higher you go, the harder it is" [13]

Sebbene lo studio della composizione chimica e della chimico-fisica del bitume risalga ai primi decenni di questo secolo [14-23] e nonostante gli

enormi progressi compiuti in questo campo negli ultimi decenni (grazie alla applicazione di nuove tecniche analitiche strumentali [24-60]) il bitume continua a soffrire, sia nella definizione che nella classificazione, di una certa genericità nei confronti della sua composizione chimica, come recentemente messo in evidenza [61-62].

La separazione del bitume mediante solubilizzazione frazionata [63-65], precipitazione chimica [66-68] e adsorbimento-desorbimento selettivi [69-72] 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 dell'insieme; nondimeno la classica procedura di frazionamento del bitume [73] 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 "composti" da un punto di vista chimico.

I fini del presente articolo non consentono l'ulteriore approfondimento dello "stato dell'arte" relativo alle caratteristiche chimico-fisiche e strutturali delle singole classi di solubilità del bitume. Si tenterà invece di individuare brevemente le principali classi di composti chimici presenti, a prescindere dal loro destino nei vari procedimenti di separazione normalmente utilizzati a fini analitici e di ricerca.

La composizione chimica del bitume, in termini quantitativi dipende in gran parte dal grezzo di origine e dai processi che esso ha subito; 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 definiti "alchilnaftenoaromatici" e cioè come idrocarburi complessi formati da sistemi naftenici e aromatici,

dispersi o condensati, interconnessi attraverso strutture alifatiche, queste ultime presenti anche come catene laterali. I composti alchilnaftenoaromatici sono distribuiti secondo il loro crescente peso molecolare e rapporto tra carbonio aromatico e carbonio alifatico (Car/Cal).

Negli eterocomposti, la presenza di eteroatomi in strutture alchilnaftenoaromatiche fa aumentare a dismisura 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.

Gli eterocomposti sono distribuiti soprattutto tra resine e asfalteni, a seconda del loro rispettivamente minore o maggiore peso molecolare, rapporto Car/Cal , polarità e contenuto di eteroatomi.

In Figura 1 sono riportati alcuni "frammenti" identificati all'interno delle complesse strutture idrocarburiche e negli eterocomposti.

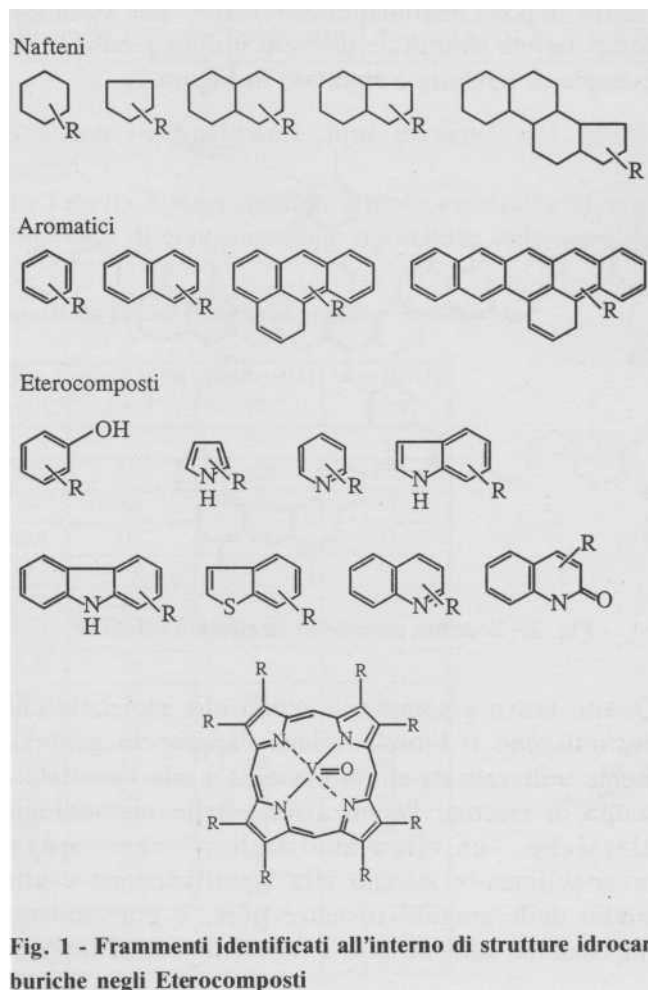


Fig. 1 - Frammenti identificati all'interno di strutture idrocarburiche negli Eterocomposti

Per alcuni residui sono stati calcolati i valori medi di eteroatomi per molecola [13], esempi di tali formule generali sono:

$C(ar)_{80.0} C(al)_{99.3} H_{218.3} S_{1.14} N_{3.69} O_{1.8} V_{0.009}$
 $Ni_{0.019} Fe_{0.013}$

e
 $C(ar)_{110.6} C(al)_{171.5} H_{361.5} S_{8.25} N_{5.18} O_{2.18}$
 $V_{0.076} Ni_{0.017} Fe_{0.012}$

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. Questi ovviamente sono soltanto valori medi e orientativi; se pensiamo poi che gli eterocomposti sono distribuiti soprattutto tra resine ed asfaltini e che tali due frazioni, aventi il più alto peso molecolare medio, costituiscono circa il 50% della massa totale di un residuo, possiamo immaginare per tali resine e asfaltini che definiremo "eterocomposti alchilnaftenoaromatici" una complessità e varietà strutturale davvero inimmaginabile. Un esempio di struttura è riportato in Figura 2.

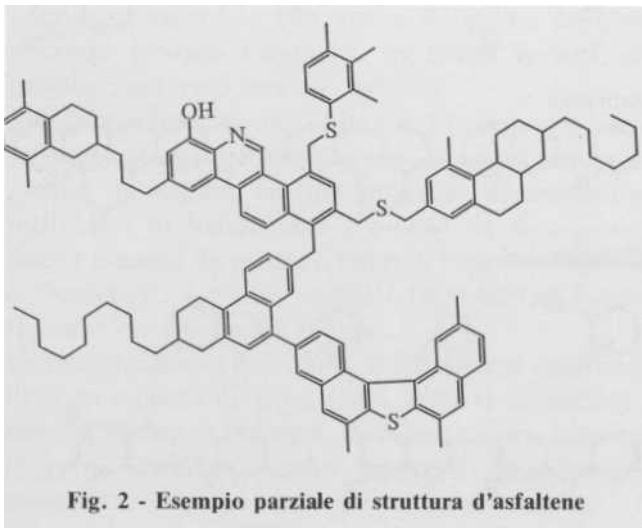


Fig. 2 - Esempio parziale di struttura d'asfaltene

Questo breve e sommario cenno alle molecole che costituiscono il bitume spiega l'approccio generalmente utilizzato da chi si avvicina a tale materiale a scopo di ricerca: l'applicazione delle metodologie classiche chimico-analitiche, che quasi invariabilmente mirano alla identificazione e allo studio delle singole sostanze pure, è praticamente impossibile, almeno con i mezzi di cui si dispone

attualmente. Il bitume va studiato soprattutto mettendo a punto procedimenti di frazionamento sempre più accurati e standardizzati, che portino a classi di composti sempre più omogenee, più semplici quindi da caratterizzare ed analizzare, senza però illudersi di poter svelare la intrinseca composizione chimica del bitume attraverso lo studio e la caratterizzazione strutturale delle singole classi di composti.

In tale quadro dove si inseriscono gli idrocarburi policiclici aromatici, i già citati responsabili dei dubbi e timori che si nutrono sulla tossicità del bitume?

4. Gli idrocarburi policiclici aromatici

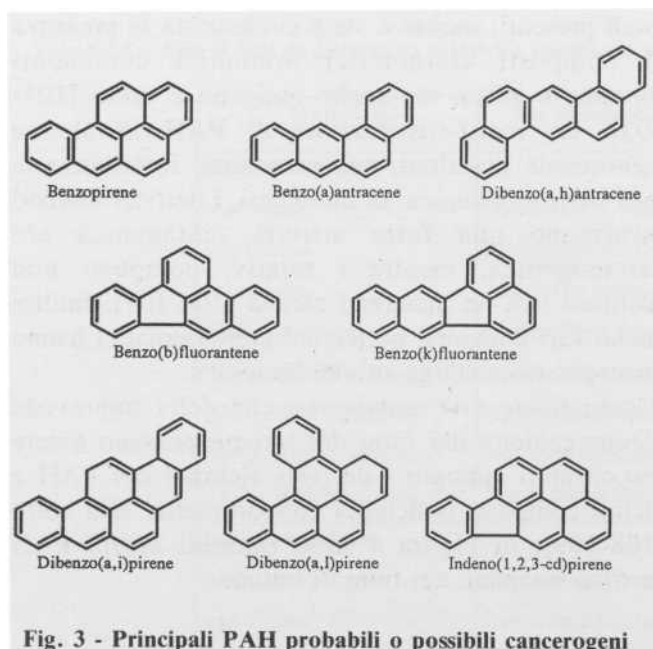
I PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons), molecole costituite da anelli aromatici condensati, sono considerati inquinanti atmosferici ubiquitari, originati dalla pirolisi o combustione incompleta di prodotti fossili, oltre che dalla pirolisi di materiali organici naturali indotta antropogenicamente (fumo di sigaretta, incenerimento di rifiuti, etc.) o da eventi naturali (incendi, attività vulcaniche, etc.) [74]. Essi costituiscono la più nota classe di agenti chimici cancerogeni: per molti è infatti stata dimostrata una attività carcinogenica e l'esposizione dell'uomo a PAH (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 [75].

Nella Figura 3 sono riportati alcuni PAH ritenuti cancerogeni o su cui gravano fondati sospetti.

I PAH sono anche contenuti nel petrolio grezzo [76-80]; sono stati isolati o osservati spettroscopicamente antraceni, fenantreni, benzofenantreni, fluoreni, criseni, benzocriseni, pireni, benzopireni, dibenzopireni, perileni, benzoperileni, dibenzoperileni e coroneni [78,81,-881].

Anche il bitume contiene PAH [88-92], 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 contenuti da tre a sette anelli condensati.

Basso rischio quindi, se non fosse che, come già sappiamo, tutti i processi di lavorazione di prodotti



bituminosi e asfalcici ed il loro utilizzo avvengono a temperature relativamente alte: l'esposizione a tali, ripetiamo, ridotte quantità di PAH può avvenire principalmente attraverso l'inalazione dei fumi che il bitume libera quando viene riscaldato alla temperatura di utilizzo ed oltre. Il riscaldamento inoltre, specie se non controllato, può iniziare processi di cracking delle complesse strutture chimiche costituenti il bitume, portando alla formazione di quantità maggiori di PAH e di altre

Tabella 2 - Intervalli di concentrazione (ppm) per i principali PAH nella pece di catrame (coal tar pitch, CTP), nel bitume e nei rispettivi fumi

PAH	CTP	Fumi di CTP	Bitume	Fumi di bitume
Antracene	8000+30000	200+1000	0.01+0.5	0.5+60
Fenantrene	29000+32000	200+1000	0.3+35	3+1000
Fluorene	2000+4000	300+2000	0.5+10	0.2+30
Pirene	20000+60000	300+2000	0.2+40	2+150
Benzo(a)antracene	8000+30000	100+500	0.1+35	0.5+50
Crisene	7000+50000	500+2000	0.1+40	1+400
Fluorantene	15000+40000	100+500	0.1+10	0.5+50
Benzo(a)pirene	8000+20000	200+600	0.1+30	0.5+10
Benzo(e)pirene	4000+10000	100+400	1+50	1+50
Perilene	2000+4000	nd	0.1+40	1+60
Dibenzo(a,h)antracene	4000+6000	10+100	0.2+1	0.2+1
Benzo(k)fluorantene	7000+20000	20+150	0.01+1	0.1+3
Benzo(b)fluorantene	10000+20000	200+500	0.01+0.5	0.1+0.5
Dibenzo(a,i)pirene	nd	nd	0.05+1	0.01+0.5
Dibenzo(a,l)pirene	nd	nd	tracce	tracce
Benzo(ghi)perilene	1000+4000	200+400	0.3+20	0.3+15
Indeno(1,2,3-cd)pirene	5000+10000	20+100	0.01+0.5	0.01+0.2

sostanze normalmente non presenti nel bitume stesso.

In Tabella 2 sono riportati a titolo esemplificativo gli intervalli di concentrazione riportati in letteratura per

Tabella 3 - Concentrazione (ppm) di PAH in fumi generati da bitumi di diversa origine e provenienza

PAH	ossidato[93]		ossidato[99]		stradale[94]	stradale[11]	stradale[11]
	232°C	316°C	232°C	316°C	210°C	160°C	160°C
Antracene	0.4	0.6	nd	11.8	40	3.6	4
Fenantrene	3.4	8.4	480	120	230	329	842
Fluorene	5.0	28.4	nd	nd	nd	nd	nd
Pirene	3.4	8.5	132	16.8	180	26	72
Benzo(a)antracene	0.8	2.6	18.6	15.7	47	23	40
Crisene	5.2	19.4	38	33	360	122	157
Fluorantene	nd	0.6	183	17.3	nd	14	15
Benzo(a)pirene	0.6	1.6	5.1	3.8	10	6.6	6.1
Benzo(e)pirene	nd	nd	9.1	9.6	42	nd	nd
Perilene	nd	nd	nd	nd	56	1.7	2.1
Dibenzo(a,h)antracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(k)fluorantene	0.2	0.4	nd	nd	nd	1.6	nd
Benzo(b)fluorantene	0.4	1.2	nd	nd	nd	nd	nd
Dibenzo(a,i)pirene	nd	nd	nd	0.4	nd	nd	0.5
Dibenzo(a,l)pirene	nd	nd	<1.0	<1.0	nd	nd	nd
Benzo(ghi)perilene	1.8	5.4	1.6	3.0	nd	12	12
Indeno(1,2,3-cd)pirene	nd	nd	5.9	6.2	nd	nd	nd

i principali PAH riscontrati in bitumi, peci di catrame di carbone e relativi fumi generati in laboratorio [11,93-95].

I procedimenti normalmente seguiti in laboratorio per generare fumi dal bitume comportano il riscaldamento del bitume a temperature comprese tra 160 e 320 °C, l'insufflazione di aria calda e la raccolta dei vapori generati e trascinati dall'aria mediante un sistema di trappole [96-97] o filtri [11,90]. Sono stati sperimentati anche altri metodi per la raccolta dei filmi, tra cui la sublimazione sotto vuoto [94].

La determinazione qualitativa e quantitativa dei PAH viene principalmente eseguita mediante GC-MS [94] o HPLC [11,93,97-98].

La quantità e la qualità dei fumi generati, così come dei PAH contenuti, dipendono dalla origine e provenienza del bitume, dalla temperatura e dal tempo: in Tabella 3 è riportata una selezione di dati relativa alla concentrazione di PAH in fumi generati a differenti temperature da bitumi di diversa origine e provenienza.

Oltre alla quantità totale di PAH, in genere vengono caratterizzati solo una ventina di singoli composti, tutti senza sostituenti in catena laterale; spesso viene considerata la sola concentrazione del benzo(a)pirene come rappresentativa della azione biologica totale dei PAH presenti [96,99].

Ricerche effettuate su residui [100] e ultimamente sul condensato di fumi di bitume [94,97] hanno invece mostrato che i PAH alchilati, principalmente metilati, costituiscono una larga percentuale dei PAH

totali presenti; inoltre è stata evidenziata la presenza di composti eterociclici aromatici contenenti soprattutto zolfo, ma anche ossigeno e azoto [101-103]. La metil-sostituzione di PAH in alcune determinate posizioni, può accrescere fortemente la loro attività biologica. In molti casi, i derivati metilati esibiscono una forte attività mutagenica e/o carcinogenica, mentre i relativi composti non sostituiti non ne mostrano alcuna [104-107]. Inoltre anche vari composti policiclici eteroaromatici hanno mostrato una analoga attività biologica.

Alcuni ricercatori sostengono che della imprevista carcinogenicità dei fumi del bitume possano essere responsabili appunto i derivati alchilati dei PAH e alcuni composti policiclici eteroaromatici allo zolfo [108-109]. In Figura 4 sono riportati alcuni PAH metilati rinvenuti nei fumi di bitume.

5. La sperimentazione di laboratorio

La carcinogenicità dei fumi generati dal bitume è stata dimostrata da ricerche di laboratorio e dalla sperimentazione animale.

Negli ultimi trenta anni sono stati condotti molti studi sperimentali su varie specie animali, al fine di valutare le proprietà carcinogeniche del bitume e dei suoi fumi. Le principali vie di esposizione utilizzate per il bitume sono l'applicazione dermica e le iniezioni subcutanee e intramuscolari; le principali vie di esposizione utilizzate per i fumi del bitume sono l'inalazione dei fumi generati e l'applicazione dermica e le iniezioni subcutanee del condensato di tali fumi.

Nella Tabella 4 vengono riportati alcuni dati di letteratura relativi a tali sperimentazioni animali.

Nei rapporti pubblicati nel 1983 [12] e nel 1987 [117], l'International Agency for Research on Cancer (IARC) ha rivisto e valutato i dati sperimentali disponibili in quegli anni. Si dichiara, relativamente alla sperimentazione condotta su animali, che esistono sufficienti evidenze sulla carcinogenicità di estratti di bitumi stradali e ossidati, mentre per quanto riguarda il bitume tal quale le evidenze di carcinogenicità vengono dichiarate limitate per i bitumi stradali e insufficienti per i bitumi ossidati.

Il NIOSH, in un primo studio sperimentale condotto nel 1981 [96] ha valutato la carcinogenicità di condensati di fumi generati in laboratorio da catrame di carbone e da bitumi usati per la impermeabilizzazione di edifici (roofing asphalt); la via di

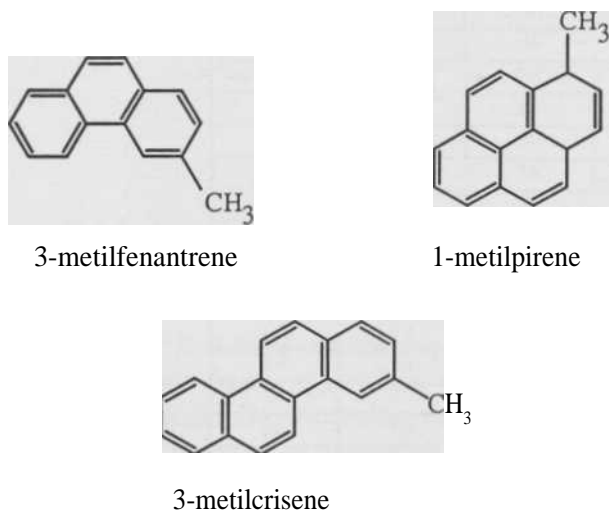


Fig. 4 - Esempi di PAH metilati

Tabella 4 - Alcuni dati di letteratura relativi a sperimentazioni animali

Materiale	Via di esposizione	Trattamento	Incidenza tumorale	Rif.
Bitume stradale				
non diluito	Applicazione dermica	21 mesi	8%	[111]
non diluito	Iniezione subcutanea	23 mesi	0%	[111]
non diluito	Inalazione aerosol	17 mesi, 30min/giorno	0%	[112]
diluito (acetone)	Applicazione dermica	24 mesi, bisettimanale	2%	[113]
diluito 40% (benzene)	Applicazione dermica	19 mesi, settimanale	2.5%	[114]
diluito 10% (benzene)	Applicazione dermica	14 mesi, bisettimanale	2.7%	[95]
diluito 50% (tricaprilina)	Iniezione intramuscolare	1,5 mesi, bisettimanale	11%	[113]
diluito 30% (olio minerale)	Applicazione dermica	24 mesi, bisettimanale	0%	[115]
Bitume ossidato				
non diluito	Applicazione dermica	21 mesi, trisettimanale	2%	[111]
non diluito	Iniezione subcutanea	23 mesi,	10%	[111]
diluito 90% (toluene)	Applicazione dermica	24 mesi, trisettimanale	45%	[111]
diluito (acetone)	Applicazione dermica	24 mesi, bisettimanale	2%	[113]
diluito 50% (toluene)	Applicazione dermica	14 mesi, bisettimanale	0%	[116]
fumi	Inalazione	24 mesi, 5h/giorno	0%	[113]

esposizione utilizzata è stata la applicazione dermica su topi: il condensato dei fumi generati a 232 °C da due differenti bitumi è stato applicato, diluito al 50% peso/volume con una miscela 1/1 di cicloesano e acetone, sulla pelle di topi, bisettimanalmente per più di 72 settimane, in presenza ed assenza di radiazioni UV.

Il NIOSH conclude che entrambi i condensati dei fumi del bitume e del catrame di carbone sono cancerogeni, che il condensato dei fumi di bitume risulta meno cancerogeno del condensato di fumi di catrame di carbone 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.

A tal fine, in uno studio successivo del 1989 [97] il condensato dei fumi generati a 316 °C da un "roofing asphalt" 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 PAH, di tiofeni aromatici, mentre per l'altra frazione si indica nella presenza di piccole quantità di PAH 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 carcinogena del bitume risiede principalmente nei suoi fumi, contenenti i PAH presenti nel bitume stesso e quelle sostanze eventualmente formate a seguito di fenomeni di cracking che possono intervenire durante il riscaldamento.

Tale "Assessment of the cocarcinogenic/promoting activity of asphalt fumes" resta ancora oggi una delle ricerche più approfondite e scientificamente più attendibili tra quelle intraprese in tale campo.

Un cenno infine agli studi relativi alla mutagenicità e alla genotossicità in generale del bitume e dei suoi fumi [93,115,118-127]: pur esistendo alcune evidenze a favore di una moderata attività mutagenica dei fumi del bitume generati ad alta temperatura, per trarre delle conclusioni sulla genotossicità del bitume e dei suoi fumi occorrono ricerche più approfondite e certamente una più vasta casistica relativamente alla origine e provenienza dei bitumi analizzati.

6. Studi epidemiologici

Gli stessi studiosi che sono unanimi nel concludere che i fumi e gli estratti del bitume mostrano, nella sperimentazione condotta su animali, un'attività carcinogena, altrettanto unanimemente giudicano del tutto carenti, se non inaffidabili i dati epidemiologici sull'uomo, e concordano sulla necessità di ulteriori approfonditi studi per stabilire se una reale minaccia grava sui produttori e sugli operatori del settore.

La maggior parte degli studi epidemiologici pubblicati sull'argomento infatti, in special modo

quelli antecedenti gli anni '80, sono complicati dal fatto che "...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 carcinogeno [128].

Altri fattori "complicanti" sono la larga diffusione dei PAH, presenti ad esempio nel fumo delle sigarette e nei gas di scarico, da cui la necessità di una dettagliata conoscenza dello stile di vita del campione analizzato (fumatori o non fumatori; residenti in metropoli o in provincia; abuso di alcolici; etc.).

Due pubblicazioni apparse nel 1976 sono significative a tal proposito: l'una [129], relativa ad un incremento di tumori ai polmoni tra gli operatori addetti alla impermeabilizzazione, non riporta alcuna valutazione circa l'esposizione al bitume e considera come significativa in tal senso la professione esercitata, come riportato sul certificato di morte. L'altra [130] analizza l'aumento di velocità nel decorso di tumori di vario genere nei lavoratori del medesimo settore: oltre a non essere presenti dati relativi all'esposizione al bitume, non vi è alcuna chiara e netta distinzione tra l'esposizione al bitume e l'esposizione al catrame di carbone, imputando gli effetti epidemiologici alla generica esposizione al benzo(a)pirene. Né sono presenti valutazioni di fattori non occupazionali di rischio (distinzione tra fumatori e non fumatori), del resto ben poco analizzate e riportate fino a qualche anno fa.

In Tabella 5 sono riportati alcuni tra i dati epidemiologici tratti da lavori antecedenti il 1980:

Tabella 5 - Dati epidemiologici antecedenti il 1980

Settore lavorativo esaminato	Diagnosi (n° casi)	Esposizione a CTP	Fattori di rischio non occupazionali	Rif.
Bitume e tar	Cancro scrotale (2)	Sospetta	Non riportati	[131]
Stradale	Cancro alla pelle (21)	Si	Non riportati	[132]
Produzione conglomerato	Cancro bronchiale (1)	Improbabile	Non riportati	[133]
Produzione bitume	Cancro alla pelle (2)	Improbabile	Non riportati	[134]
Stradale	Nessuno	Non riportata	Non riportati	[134]
Impermeabilizzanti	Cancri di varia natura (86)	Riportata	Non riportati	[130]
Impermeabilizzanti	Cancro ai polmoni	Non riportata	Non riportati	[129]

non si può fare a meno di notare una certa genericità

- incompletezza di dati.

Nel 1984 lo IARC [135] ha analizzato le evidenze epidemiologiche riguardo la carcinogenicità del bitume sull'uomo. Dopo aver sottolineato la profonda differenza tra bitume e catrame di carbone

- aver giudicato sufficienti le evidenze di carcinogenicità provenienti dalla sperimentazione animale, esso conclude che ci sono "insufficienti evidenze circa la carcinogenicità del bitume da solo 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 [136-142] la conclusione è spesso analoga, e la parola chiave resta "potenzialmente": invariabilmente i dati epidemiologici analizzati o rivisti criticamente non sono sufficienti a dimostrare un chiaro rapporto di causa ed effetto tra l'esposizione al bitume e il cancro.

Questo soprattutto a causa di una ormai cronica mancanza di dati quantitativi di esposizione: la quasi totalità dei lavori pubblicati negli anni '80 sull'argomento, soprattutto in Danimarca [139-142]

- negli Stati Uniti [136-138], pur analizzando, su un ampio arco di tempo, vasti campioni di operatori del settore specifico, risultano carenti nei dati di esposizione, nella storia lavorativa dei singoli individui analizzati e nei fattori di rischio non occupazionali.

Tali studi quindi, nonostante l'ottimo livello di scientificità e attendibilità, dimostrano la necessità di ulteriori investigazioni che tengano conto dell'intera storia lavorativa del campione analizzato, e dei fattori di rischio non occupazionali, oltre, ovviamente, a riportare chiari dati quantitativi di esposizione.

In tutta la comunità scientifica che si occupa del "problema bitume" è ormai chiara e pressante la necessità di poter disporre di dati quantitativi di esposizione.

Il monitoraggio ambientale durante la produzione e la posa in opera di bitumi stradali e impermeabilizzanti risulta in genere abbastanza agevole mediante l'uso di pompe di campionamento (collegate in serie con diversi tipi di filtri), che permettono il campionamento delle particelle totali, delle frazioni organiche solubili in benzene e degli idrocarburi gassosi, tra cui i PAH.

Tali campionamenti in generale, pur nella loro utilità ed indispensabilità per un discorso di inquinamento ambientale, non possono essere esattamente correlati

ai livelli di esposizione degli operatori; ad esempio, le operazioni di posa in opera di bitumi stradali e impermeabilizzanti avviene per lo più all'aperto, dove il microambiente che circonda l'operatore spesso non riflette, da un punto di vista quantitativo, il macroambiente monitorato.

L'OSHA e il NIOSH hanno pubblicato, rispettivamente nel 1971 [143] e nel 1977/78 [144,145], dei metodi per il monitoraggio personale dei fumi del bitume: tali metodi non sono stati accolti da grande consenso, specie per ciò che riguardava i materiali utilizzati per i filtri e la configurazione del campionatore [146].

Nel 1984 [147] il CONCAWE ha rivisto criticamente le metodologie utilizzate per il campionamento personale, l'analisi dei fumi del bitume e i relativi dati di esposizione, proponendo infine un suo metodo.

Tutti i metodi di campionamento personale prevedono l'uso di pompe portatili a batteria della portata di 2-4 litri/minuto, connesse ad un sistema di filtri; i vari metodi si distinguono principalmente per la configurazione dei campionatori, la portata della pompa, il tempo di campionamento, i materiali utilizzati per i filtri, il posizionamento del sistema di filtri sull'operatore.

Le critiche principali espresse dal CONCAWE nella sua esauriente rassegna e confermate nel lavoro di Brandt [11], riguardano la scelta dei filtri. La letteratura riporta l'uso di membrane di cellulosa, filtri in fibra di vetro, membrane di argento, filtri impregnati con ftalati ed esteri glicerici dell'acido caprilico, nonché combinazioni degli stessi [11,146, 148-151]. Gli inconvenienti principali riscontrati vanno dalla perdita di fibre, per i filtri in fibra di vetro, all'intasamento per le membrane in cellulosa e di argento; per tutti sono sottolineate le possibilità di rottura e la scarsa capacità di ritenzione. Viene evidenziata la necessità di utilizzare sistemi di filtrazione misti, che permettano anche il monitoraggio dei PAH in fase vapore, oltre che di quelli presenti nel particolato. Va considerata la possibilità di perdite dovute all'evaporazione del materiale dopo che è stato raccolto sul filtro, la possibile degradazione dei PAH su alcuni materiali filtranti, oltre a quella fotochimica, e quella dovuta alle reazioni che possono avvenire sulla superficie del filtro con ossidi di zolfo, ossidi di azoto, ozono e altri ossidanti.

I sistemi di campionamento oggi giudicati più precisi ed accurati prevedono l'uso di un sistema costituito da un filtro in fibra di vetro accoppiato con una

membrana di argento.

Negli ultimi anni sono state esplorate anche le possibilità di monitoraggio biologico [123,152-154]: l'analisi cioè di alcuni parametri biologici, di solito metaboliti di PAH come l'idrossipirene, o sostanze la cui presenza (ad esempio nelle urine) rivela una qualche funzione metabolica alterata da genotossine, come tioeteri o acido d-glucarico.

Un'ultima possibilità di monitoraggio relativa all'esposizione ai fumi del bitume sfrutta la ritenzione dermica dei PAH di cui è responsabili lo strato lipidico superficiale. L'analisi di tale strato lipidico epidermico permette una valutazione indiretta dell'esposizione ai PAH [154-156].

Entrambe queste ultime metodologie indirette di monitoraggio richiedono comunque ulteriori approfondimenti.

7. Conclusioni

Anche se i dati epidemiologici oggi disponibili non permettono di chiarire in modo scientificamente valido se l'esposizione al bitume e in particolare ai suoi fumi possa essere considerata rischiosa per l'uomo, è generalmente accettato, sulla base delle sperimentazioni animali, che tale rischio vada considerato attentamente.

Proseguire sulla strada della sperimentazione animale, e di laboratorio in genere, appare inutile; le critiche più spesso avanzate a tali studi [157] riguardano le vie di esposizione utilizzate: le tecniche di inalazione prevedono piccole camere in cui gli animali vengono esposti ai fumi del bitume (generati in loco o introdotti attraverso un sistema di ventilazione) o ad aerosol bitume/acqua, mentre per il bitume tal quale o per il condensato dei suoi fumi è stata soprattutto utilizzata la applicazione dermica ("skin painting") del prodotto più o meno diluito. Tali tecniche, pur essendo certamente adatte per una valutazione della carcinogenicità, non riproducono nemmeno lontanamente le condizioni di esposizione in cui generalmente lavorano gli operatori del settore. Inoltre, spesso sono state seriamente criticate le metodologie di generazione dei fumi, soprattutto per quanto riguarda le temperature: è risultato [11] che la quantità e la qualità dei fumi dipendono dalla temperatura a cui essi si generano, e spesso le temperature scelte in laboratorio appaiono decisamente al di sopra delle temperature medie di utilizzo raccomandato [157], almeno nel campo

delle applicazioni stradali e delle impermeabilizzazioni.

D'altronde le finalità della sperimentazione animale e di laboratorio sono state principalmente quelle di stabilire se il bitume o i suoi fumi, pur prodotti in condizioni limite, potessero essere considerati cancerogeni; a studi di tipo epidemiologico spetta invece la valutazione del rischio connesso con l'esposizione dei lavoratori al bitume ed ai suoi fumi. Soltanto attraverso studi epidemiologici approfonditi, (non soltanto "descrittivi" come la massima parte di quelli già pubblicati), che includano dati quantitativi di esposizione al bitume e ai suoi fumi ed una particolare attenzione a tutti i possibili fattori di rischio non occupazionale finora trascurati, sarà possibile affermare scientificamente, o scientificamente negare, la possibile carcinogenicità del bitume e dei suoi fumi.

Nell'attesa e nel persistere del dubbio è certamente d'obbligo che siano intraprese tutte quelle azioni necessarie a tutelare la salute degli operatori del settore, attraverso un attento monitoraggio dei luoghi di lavoro, minimizzando la produzione di fumi e l'esposizione, e fornendo le necessarie informazioni circa i potenziali rischi connessi con l'esposizione al bitume e ai suoi fumi.

Bibliografia

- [1] R.J. Forbes, Bitumen and petroleum in antiquity, E.J. Brill, Leiden, 1936.
- [2] EAPA, Environmental guidelines on Best Available Techniques (BAT) for the production of asphalt mixes, European Asphalt Pavement Association, The Netherlands, June 1994.
- [3] A.P. Bender, D.L. Parker, R.A. Johnson, W.K. Scharber, R.A. Williams, M.C. Marbury, J.S. Mandel, Am. J. Ind. Med., 1989, **15**, 545.
- [4] Standard definitions of terms relating to materials for roads and pavements, ASTM D 04.03, Philadelphia 1984, ASTM D 8-83.
- [5] I. Dussek, Trinidad lake asphalt, Handelsgesellschaft Wilh. Asche & Co., Bremen, Apr. 1981.
- [6] Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol., 1974, 43A.
- [7] J.S. Miller Jr. in The science of petroleum, a cura di E.A. Dunstan, Vol. 4, Oxford University Press, New York, 1983.

- [8] D.C. Broome, *Surv. Munic. City Eng.*, 1963, **13**, 23.
- [91] ASTM standards, part 15: Roads, paving, bituminous materials, Philadelphia, USA.
- [10] V.P. Puzinauskas, L.W. Corbett, Differences between petroleum asphalt, coal-tar pitch and road tar. Research Report 78-1. College Park MD : Asphalt Institute.
- [II] H.C.A. Brandt, P.C. De Groot, M.K.B. Molineux, P.E. Tindie, *Ann. Occup. Hyg.*, 1985, 29(1), 27.
- [12] Polynuclear aromatic compounds: part 1, chemical, environmental and experimental data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Voi. 32. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1983.
- [13] K.H. Altgelt, M.M. Boduszynski, Composition and analysis of heavy petroleum fractions. M. Dekker, Inc., New York, 1994.
- [14] C. Richardson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1905, **24**, 7.
- [15] C. Richardson, *J. Phis. Chem.*, 1915, **19**, 241.
- [16] C. Richardson, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1916, 8, 4.
- [17] K.G. MacKenzie, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1910, 2, 124.
- [18] C. Richardson, "The modern asphalt pavement", New York, 1913.
- [19] H. Köhler, H. Graefe, "Die Chem. u. Tech. der natirlichen u. kiinstlichen Asphalte," Vieweg, 1913, pag. 93.
- [201] D. Holde, *Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind.*, 1902, 9, 156.
- [211] J. Marcusson, "Die natürliche und künstliche Asphalte", Leipzig, 1921
- [22] E.C. Lord, *J. Agr. Res. (U.S.)*, 1919, 37, 167.
- [23] J. Marcusson, "Die natürliche und künstliche Asphalte", 2nd ed., Leipzig, 1931.
- [241] J.A. Wronka, *Anal. Chem.*, 1971, 43(5), 170.
- [25] J.R. Couper, *Anal. Chern.*, 1977, 49(5), 240.
- [26] P. Cardillo, C. Giavarini, C. Vecchi, *Fuel Science & Technology International*, 1987, 5(1), 103.
- [27] P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, K.R. Dawson, C.E. Bricca, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1981, 26(4), 915.
- [28] C. Such, B. Brute, *Journal of Liquid Chromatography*, 1979, 2, 437.
- [29] D. Felscher, *Chem. Tech. (Leipzig)*, 1975, 27, 408.
- [30] G.M. Usacheva, V.G. Kasanov, G.P. Kurbskii, *Usp. Gazov. Khromatogr.*, 1973, 112.
- [31] R.F. Marschner, L.J. Duffy, J.C. Winters, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1973, **18**, 572.
- [32] T.C. Davis, J.C. Petersen, *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1852.
- [33] H. Recrink, J. Lijzenga, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 2160.
- [34] G.A. Haley, *Anal. Chem.*, 1971, 43, 371.
- [35] J.A. Pribanic, *Proc. Workshop The Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials*, June 3-4, 1991, Rome, Italy, pp. 4-9.
- [36] P.L. Desbene, D.C. Lambert, P. Richardin, J. Basselier, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 313.
- [37] W. Teugels, M. Zwijsen, *Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, pagg. 58-78.
- [38] H.A. Poirier, P. Rahimi, S.M. Ahmed, *J. Chromatogr. Sci.*, 1984, 22, 116.
- [39] G.A. Haley, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 580.
- [40] J.G. Speight, *Fuel*, 1970, **49**, 76.
- [41] T.F. Yen, W.H. Wu, G.V. Chilingar, *Energy Sources*, 1984, 7(3), 275.
- [42] P.W. Jennings, M.A. Desando, et al., *Fuel Science & Technology International*, 1992, **10(4-6),887**.
- [43] T.F. Yen, J.G. Erdman, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, 1962, 7(3), 99.
- [44] T.F. Yen, *Nature Phy. Sci.*, 1971, **233(9-13)**, 36.
- [45] T.F. Yen, W.H. Wu, G.V. Chilingar, *Energy Sources*, 1984, 7(3), 203.
- [46] J.C. Petersen, F.A. Barbour, S.M. Dorrence, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 107.
- [47] J.C. Petersen, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 112.
- [48] H.B. Jemison, B.L. Burr, R.R. Davison, J.A. Bullin, C.J. Glover, *Fuel Science & Technology International*, 1992, **10(4-6)**, 795.
- [49] T.F. Yen, J.G. Erdman, A.J. Saraceno, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 694.
- [50] T.F. Yen, L.J. Boucher, J.P. Dickie, E.C. Tynan, G.B. Vaughan, *J. Inst. Petrol.*, 1969, 55, 87.
- [51] P.J. Gale, B.L. Bentz, *Fuel Science & Technology International*, 1992, **10(4-6)**, 1059.
- [52] D.A. Storm, S.J. Decanio, M.M. Detar, V.P. Nero, *Fuel*, 1990, **69**, 735.
- [53] R.B. Girdler, *Proc. Asphalt Paving Technol.*, 1965, 34, 45.
- [54] T.F. Yen, M.A. Sadeghi, G.V. Chilingar, *Energy Sources*, 1986, 8(2/3), 99.

- [55] J.G. Speight, et al., *Rev. Inst. Francais du Petrole*, 1985, **40**, 51.
- [56] S.E. Moschopedis, J.G. Speight, *Fuel*, 1976, **55**, 187.
- [57] S.E. Moschopedis, J.G. Speight, *Fuel*, 1976, **55**, 334.
- [58] J.G. Speight, H. Plancker, *Proc. International Symposium Chemistry of Bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, pagg. 154-207.
- [59] G. Costantinides, N. Schromek, *La Rivista Dei Combustibili*, 1967, **23**(4), 183.
- [60] C. Giavarini, F. Pochetti, *Journal of Thermal Analysis*, 1973, **5**, 83.
- [61] C. Giavarini, M. Scarsella, *Chimica e Industria*, 1993, **75**, 754.
- [62] P. De Filippis, M. Scarsella, *Rass Bit.*, 1994, **23**, 17.
- [63] F.S. Rostler, H.W. Sternberg, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 598.
- [64] F.S. Rostler, R.M. White, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, 1962, **31**, 35.
- [65] 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.
- [66] H.E. Schweyer, R.N. Traxler, *Oil Gas J.*, 1953, **52**, 133.
- [67] A.T. Hoiberg, W.E. Garris, Jr., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, **16**, 294.
- [68] A.C. Pitchford, W.M. Axe, *Pet. Rep.*, 1961, **6**(3), B-43.
- [69] L.W. Corbett, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 576.
- [70] L.W. Corbett, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1967.
- [71] W.R. Middleton, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 1839.
- [72] L.R. Kleinschmidt, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, **54**, 163.
- [73] ASTM D 2007-86.
- [74] J. Coates, A.W. Elzerman, A.W. Garrison, in *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Characterization and Carcinogenesis*, 9th International Symposium, M. Cooke/A.J. Dennis Eds., Battelle Press, Columbus, Richland, 1986.
- [75] *Human Exposure Assessment for Airborne Pollutants: Advances and Opportunities*, National Research Council, Washington D.C., National Academy Press, 1991.
- [76] B.J. Mair, J.L. Martinez-Picò, *Proc., Amer. Petrol. Inst. Sect. 3*, 1962, **42**, 173.
- [77] B.J. Mair, T.J. Mayer, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 351.
- [78] B.J. Mair, *Oil Gas J.*, 1964, **62**, 130.
- [79] F.F. Yew, B.J. Mair, *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 231.
- [80] B.J. Mair, *J. Chem. Eng. Data*, 1967, **12**, 126.
- [81] W. Carruthers, J.W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2047.
- [82] W. Carruthers, *J. Chem. Soc.*, 1956, 605.
- [83] W. Carruthers, A.G. Douglas, *J. Chem. Soc.*, 1957, 278.
- [84] K.I. Mamedov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, 1959, **23**, 126.
- [85] W. Carruthers, H.N.M. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 1967, 556.
- [86] W. Carruthers, H.N.M. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 1967, 560.
- [87] J.F. McKay, D.R. Latham, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 2132.
- [88] J.F. McKay, D.R. Latham, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1050.
- [89] E.A. Chipperfield, *IARC Review on Bitumen Carcinogenity, Bitumen Production and Uses in Relation to Occupational Exposures*, IP 84-006, Institute of Petroleum, London, 1984.
- [90] 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.
- [91] H.J. Neumann, D.T. Kaschani, *Wasser, Luft und Betrieb*, 1977, **21**, 648.
- [92] D.T. Kaschani, O. Janssen, H.J. Neumann, A.H. Wisken, *DGKM Berichte*, 1982, Forschungsbericht 242.
- [93] M.L. Machado, P.W. Beatty, J.C. Fetzer, A.H. Glickman, E.L. McGinnis, *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1993, **21**, 492.
- [94] C.E. Ostman, A.L. Colmsjò, E.A. Sjöholm, *Fuel*, 1987, **66**, 1720.
- [95] L. Wallcave et al, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1971, **18**, 41.
- [96] P.S. Thayer, K.T. Menzies, P.C. Von Thuna, *Roofing Asphalts, Pitch and UVL Carcinogenesis*. A.D. Little, Inc., Cambridge, MA, NIOSH Contract 201-78-0035, Cincinnati, OH, 1981.
- [97] A. Sivak, K.T. Menzies, K. Beltis, J. Worthington, A. Ross, R. Latta, *Assessment of Cocarcinogenic/Promoting Activity of Asphalt Fumes*. A.D. Little, Inc., Cambridge, MA, NIOSH Contract 200-83-2612, Cincinnati, OH, 1989.

- [98] B.R. Belinky, C.V. Cooper, R.W. Niemeier, Fractionation and Analysis of Asphalt Fumes for Carcinogenity Testing. Proceedings of the 4th NCJEPAJNIOH Collaborative Workshop, Aprii 22-23, 1986, Pubbl. #88-2960.
- [99] R. W. Niemeier, P.S. Thayer, K.T. Menzies, p. Von Thuna, C.E. Moss, J. Burg, A comparison of the skin carcinogenicity of condensed roofing asphalt and coal tar pitch fumes. In Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism, Measurement, M. Cooke and A.J. Dennis Eds., pp. 609-646. Battelle Press, Columbus, OH, 1983.
- [100] M. Blumer, Sci. Am., 1976, 234, 34.
- [101] D. Hoffman, W.E. Bondinell, E.L. Wynder, Science, 1974, **183**, 215.
- [102] E. La Voie, V. Bedenko, N. Hirota, S.S. Hecht, D. Hoffman, in Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Third International Symposium on Chemistry and Biology-Carcinogenesis and Mutagenesis, P.W. Jones and P. Leber Eds., pp. 705-721. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1979.
- [103] T.R. Barfknecht, B.M. Andon, W.G. Thilly, R.A. Hites, in Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemical Analysis and Biological Fate, M. Cooke and A.J. Dennis Eds., pp. 231-242. Battelle Press, Columbus, OH, 1981.
- [104] H.V. Drushel, A.L. Sommers, Anal. Chem., 1967, 39, 1819.
- [105] G. Grimmer, H. Böhnke, Erdöl und Kohle, 1978, **31**, 272.
- [106] J. Di Giovanni, L. Diamond, R.G. Harvey, T.J. Slaga, Carcinogenesis, 1983, 4, 403.
- [107] B.A. Tomkins, C.H. Ha, Anal. Chem., 1981, 54, 91.
- [108] W. Karcher, A. Nelen, R. Depaus, J. van Eijk, P. Glaude, J. Jacob, in Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemical Analysis and Biological Fate, M. Cooke and A.J. Dennis Eds., pp. 317-327. Battelle Press, Columbus, OH, 1981.
- [109] C.H. Ho, B.R. Clark, M.R. Guerin, B.D. Barkenbus, T.K. Rao, J.L. Epler, Mutation Res., 1981, **85**, 335.
- [110] R. W. Niemeier, P.S. Thayer, K.T. Menzies, p. Von Thuna, C.E. Moss, J. Burg, in Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Proceedings from the tenth symposium 1985, M. Cooke and A.J. Dennis Eds., Battelle Press, Columbus, OH.
- [111] M. Simmers, Ind. Med. and Surg., 1965, 34, 255.
- [112] M. Simmers, Arch. Environ. Health, 1964, 9, 727.
- [113] W.C. Hueper, W.W. Payne, Arch. Pathol., 1960, **70**, 372.
- [114] I.S. Kireeva, Hyg. Sanit., 1968, 33, 35.
- [115] C. McGowan, et al., The Toxicologist, 1992, **12**, 379.
- [116] E.A. Emmett, et. al., Am. J. Ind. Med., 1981, 2, 59.
- [117] 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, 1983.
- [118] A.W. Andrews, et al., Mut. Res., 1978, 51, 311.
- [119] L.M. Penalva, et al., Mut. Res., 1983. 117, 93.
- [120] K. Tarnakawa, et al., Sendai-shi Eisei Shikenshoho, 1983, **13**, 246.
- [121] E.J. Levoie. et al., Chem. Biol. Interactions, 1985, 52, 301.
- [122] G.R. Blackburn, et al., Cell. Biol. Toxicol., 1986, 2, 63.
- [123] S. Monarca, R. Pasquini, G. Scassellati Sforzolini, A. Savino, F.A. Bauleo, G. Angeli, Int. Arch. Occup. Health, 1987, **59**, 393.
- [124] B. Schoket, et al, Carcinogenesis, 1988, 9, 1253.
- [125] R. Pasquini, et al., J. Toxicol. Environ. Health, 1989, 27, 225.
- [126] G.R. Blackburn, A.J. Kriech, Status report on industry-sponsored toxicology and chemical testing of asphalts and asphalt fume condensates. Heritage Research Group, Indianapolis, IA, 1990.
- [127] D.H. Phillips, et al. in Complex mixtures and cancer risk. H. Vanio and A.J. McMichael. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1990.
- [128] E. Bingham, RP Trosset, D. Warshawsky, J. Environ. Pathol. Toxicol., 1979, 3, 483.
- [129] H.R. Menck, B.E. Henderson, J. Occup. Med., 1976, **18**, 797.
- [130] E.C. Hammond, I.J. Selikoff, P.L. Lawther, Ann. NY Acad. Sci., 1976, 271, 116.
- [131] T. Oliver, Brit. Med. J., 1908, 493.
- [132] S.A. Henry, Brit. Med. Bulletin, 1947, 4, 389.
- [133] I. Hoogendam, Healt checks on asphalt

- workers. Proc. Shell Ind. Doctors Meeting, 1962, 22-25 May. The Hague, Medical Division Shell.
- [134] C.H. Baylor, N.K. Weaver, Arch. Environ. Health, 1968, 17, 210.
- [135] Polynuclear aromatic compounds: part 4, bitumens, coal-tar, and derived products, shale-oils and soots. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Voi. 35. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1985.
- [136] S. Mihlam Jr, Occupational mortality in Washington State 1950-1979. NIOSH Contract 210-80-0088, Cincinnati, OH, 1982.
- [137] N. Maizlish, J. Beaumont, J. Singleton, Am. J. Ind. Med., 1988, **13**, 363.
- [138] A.P. Bender, D.L. Parker, R.A. Johnson, et al., Am. J. Ind. Med., 1989, **15**, 545.
- [139] E.S. Hansen, Scan. J. Work Environ. Health, 1989, 15, 101.
- [140] E.S. Hansen, Br. J. Ind. Med., 1989, **46**, 582.
- [141] E.S. Hansen, Scan. J. Work Environ. Health, 1991, 17, 20.
- [142] E.S. Hansen, Scan. J. Work Environ. Health, 1992, **18**, 133.
- [143] Lettera del 7/9/1971 da G. Wren (Occupational Safety and Health Administration) a Asphalt Institute.
- [144] Benzene Soluble Compounds in Air, Method No. P & CAM 217, National Institute of Occupational Safety and Health, U.S.A., Manual of Analytical Methods, Part 1, 1977.
- [145] Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Asphalt Fumes, National Institute of Occupational Safety and Health, U.S.A., DHEW (NIOSH), Publication No. 78-106, 1978.
- [146] V.P. Puzinauskas, Exposure of Paving Workers to Asphalt Emissions. The Asphalt Institute, College Park, Maryland, U.S.A., Research Report 80-1, 1980.
- [147] Review of Bitumen Fume Exposures and Guidance on Measurement. CONCAWE, Den Haag, Report No. 6/84, 1984.
- [148] N.L. Fannick, L.T. Gonshor, J. Shockley, Arri. Ind. Hyg. Ass. J., 1972, 33, 461.
- [149] LO. Jackson, J.A. Cupps, Field Evaluation and Comparison of Sampling Matrices for Polynuclear Aromatic Hydrocarbon in Occupational Atmosphere, P. Jones Ed., Raven Press, New York, pp. 183-191, 1978.
- [150] R.T. Richards, D.T. Donovan, J.R. Hall, Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1967, 28, 590.
- [151] V.P. Puzinauskas, Emission from Asphalt Roofing Kettles. The Asphalt Institute, College Park, Maryland, U.S.A., Research Report 79-2, 1979.
- [152] S. Burgaz, et al., Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1988, **60**, 347.
- [153] R. Pasquini, S. Monarca, G. Scassellati Sforzolini, A. Savino, F.A. Bauleo, G. Angeli, Int. Arch. Occup. Health, 1989, **61**, 335.
- [154] R. Herbert, M. Marcus, M.S. Wolff, F.P. Pererà, L. Andrews, J.H. Goldold, M. Rivera, M. Stefanidis, X.Q. Lu, P.J. Landrigan, R.M. Santella, Scan. J. Work Environ. Health, 1990, 16, 135.
- [155] M. S. Wolff, Aria]. Chem., 1984, 56, 1492.
- [156] M.S. Wolff, R. Herbert, M. Marcus, M. Rivera, P.J. Landrigan, L. Andrews, Arch. Environ. Health, 1989, 44, 157.
- [157] Bitumens and bitumen derivatives. CONCAWE, Brussels, Product Dossier No. 92/104, 1992.