



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Department of Clinical Sciences and Community Health

Panorama internazionale e le esperienze pregresse nella valutazione dell'esposizione a IPA nelle opere di asfaltatura

Prof.ssa Silvia Fustinoni, Prof. Domenico Cavallo

Brescia, 20-settembre-2016

Le opere di asfaltatura



Stesa del conglomerato



Conglomerato bituminoso



Materiale roccioso a diversa granulometria



Bitume da petrolio
Streight-run

Esposizione professionale a fumi e vapori di bitume



I bitumi - cosa sono?

- Bitumi: miscele complesse di sostanze organiche con alto peso molecolare che sono ottenute dai residui dalla distillazione a pressione atmosferica del petrolio greggio ulteriormente distillati sotto vuoto
- Ci sono 6 classi di bitumi
 1. Straight-run bitumens (class 1) or paving bitumen
 2. oxidized bitumens (class 2)
 3. cutback bitumens (class 3),
 4. bitumen emulsions (class 4),
 5. modified bitumens (class 5)
 6. and thermally cracked bitumens (class 6).



I bitumi - cosa contengono?

Bitumens contain a complex mixture of aliphatic compounds, cyclic alkanes, aromatic hydrocarbons, PAHs and heterocyclic compounds containing nitrogen, oxygen and sulfur atoms, and metals (e.g. iron, nickel, and vanadium).....

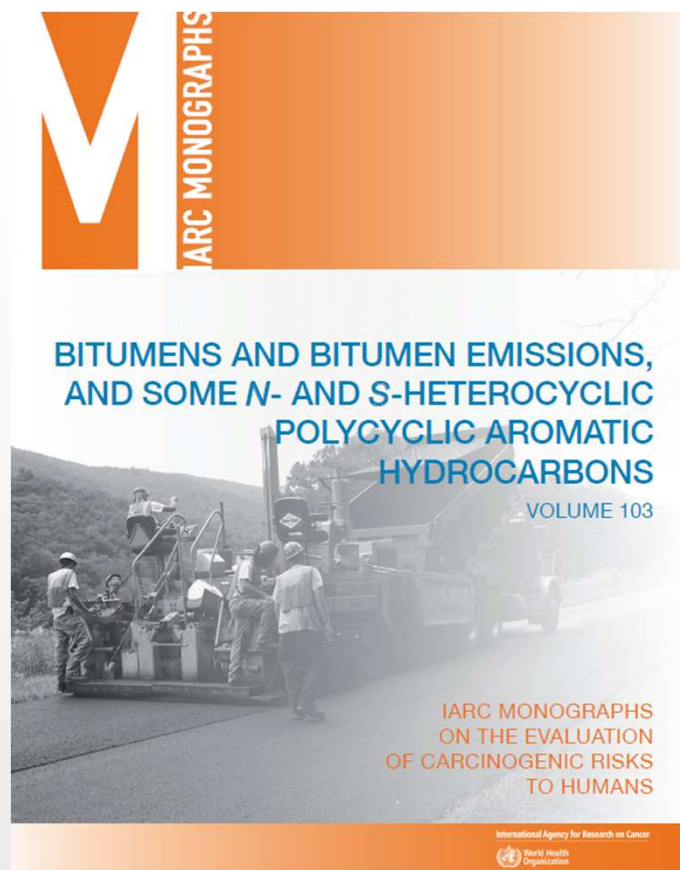
The exact chemical composition of a bitumen varies depending on the chemical complexity of the original crude petroleum and the manufacturing processes..... Consequently, no two bitumen products are chemically identical, (IARC 103, 2013).

- Vapori e fumi di bitume contengono quantità variabili e non note di IPA
- Fumi e vapori di bitume: La presenza di IPA nei fumi e vapori di bitume dipende da:
 - Composizione bitume
 - Temperatura d'uso e condizioni di stesa
 - Presenza di altri componenti nel conglomerato bituminoso

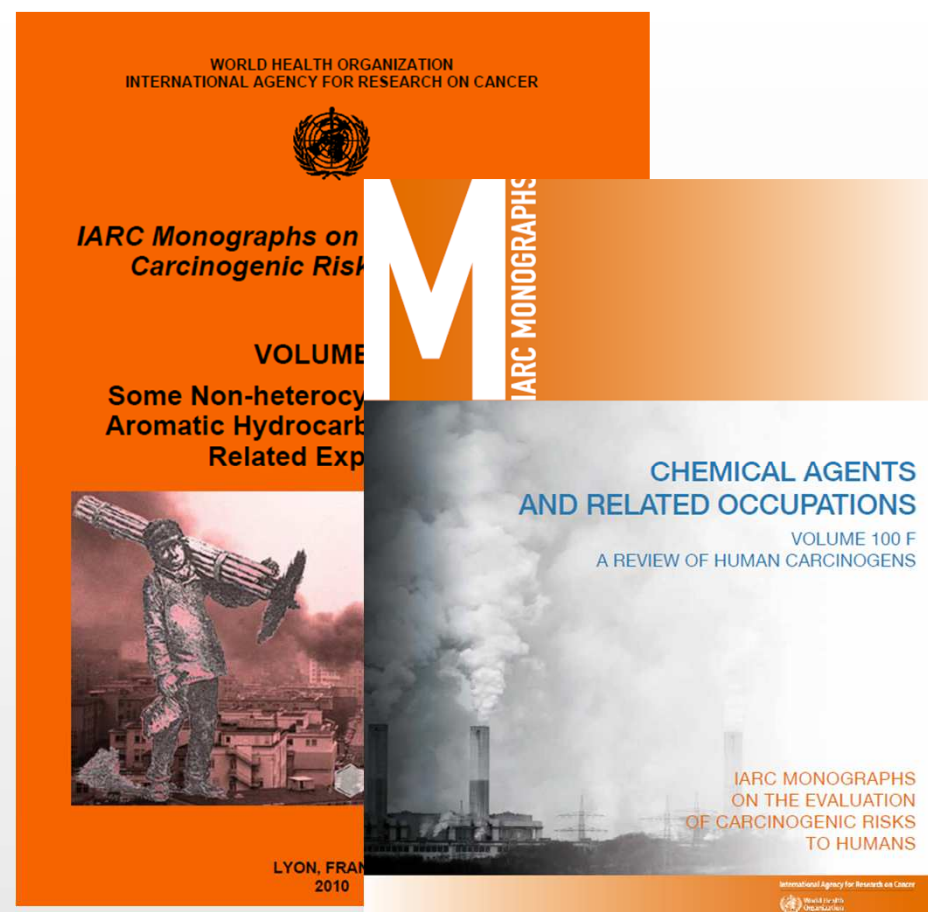


Classificazione del Pericolo

Monografia 103, 2013 Bitume



Monografia 92, 2010 IPA; Monografia 100F 2012



Monografia IARC 103 (2013) Bitumens and Bitumen Emissions

Cancer in humans

- There is *inadequate evidence* in humans for the carcinogenicity of occupational exposures to bitumens and bitumen emissions during road paving.

Cancer in experimental animals

- There is *inadequate evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of straight-run bitumens class 1 and fume condensates generated from straight-run bitumens class 1.

Mechanistic and other relevant data

- In studies of pavers, bitumen emissions produced higher levels of mutagenic urine, increased DNA damage, and increased levels of sister-chromatid exchange, micronucleus formation and chromosomal aberrations in human lymphocytes compared with control populations. These positive genotoxic findings in pavers provided strong evidence for a genotoxic mechanism for a tumorigenic effect of exposures to bitumens and bitumen emissions in pavers.



Classificazione IARC

Overall evaluation

- Occupational exposures to straight-run bitumens (bitume per pavimentazione stradale) and their emissions during road paving are *possibly carcinogenic to humans (Group 2B)*.



IPA: classificazione IARC- UE - etichettatura

nome	CAS	IARC	Classificazione EU armonizzata	etichettatura
Acenaphthene	83-32-9	3	-	-
Acenaphthylene	209-96-8		-	-
Anthracene	120-12-7	3	-	-
Benzo[a]anthracene	56-55-3	2 B	Canc 1B	H350
Benzo[a]pyrene	50-32-8	1	Canc 1B	H350
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	2 B	Canc 1B	H350
Chrysene	218-01-9	2 B	Canc 1B	H350
Fluoranthene	206-44-0	3	-	-
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	2 B	-	-
Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	3	-	-
Pyrene	129-00-00	3	-	-
Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	2 A	Canc 1B	H350
Naphthalene	91-70-3	2 B	-	-
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	193-39-5	2 B	-	-
Phenanthrene	85-01-8	3	-	-
Fluorene	86-73-7	3	-	-





Pavimentazione stradale (PPTP POPA) 2003

- Clinica del Lavoro Milano (Università + Ospedale)



- ASL MI,



Dipartimento di prevenzione

- Asl Lodi



Dipartimento di prevenzione

- INAIL



Con.t.a.r.p.

- ASLE-RLST



Associazione Sicurezza Lavoratori Edilizia





STUDIO PPTP-POPA

Monitoraggio dell'esposizione occupazionale a IPA nei vapori e fumi di bitume durante le opere di asfaltatura stradale

- Monitoraggio esposizione inalatoria
- Monitoraggio esposizione dermica
- Monitoraggio biologico





STUDIO PPTP-POPA

I ricercatori

- Medici del lavoro (7)
- Igienisti industriali (4)
- Chimici analitici (4)
- Tecnici della prevenzione (4)
- Tecnici di laboratorio (2)

Le figure aziendali

- 22 Aziende
- Datori di lavoro
- RSPP
- Medici competenti
- Lavoratori e loro rappresentanti





STUDIO PPTP-POPA

Piano generale



100 subjects

Pavimentazione stradale (esposti a fumi di bitume ed emissioni motori diesel)

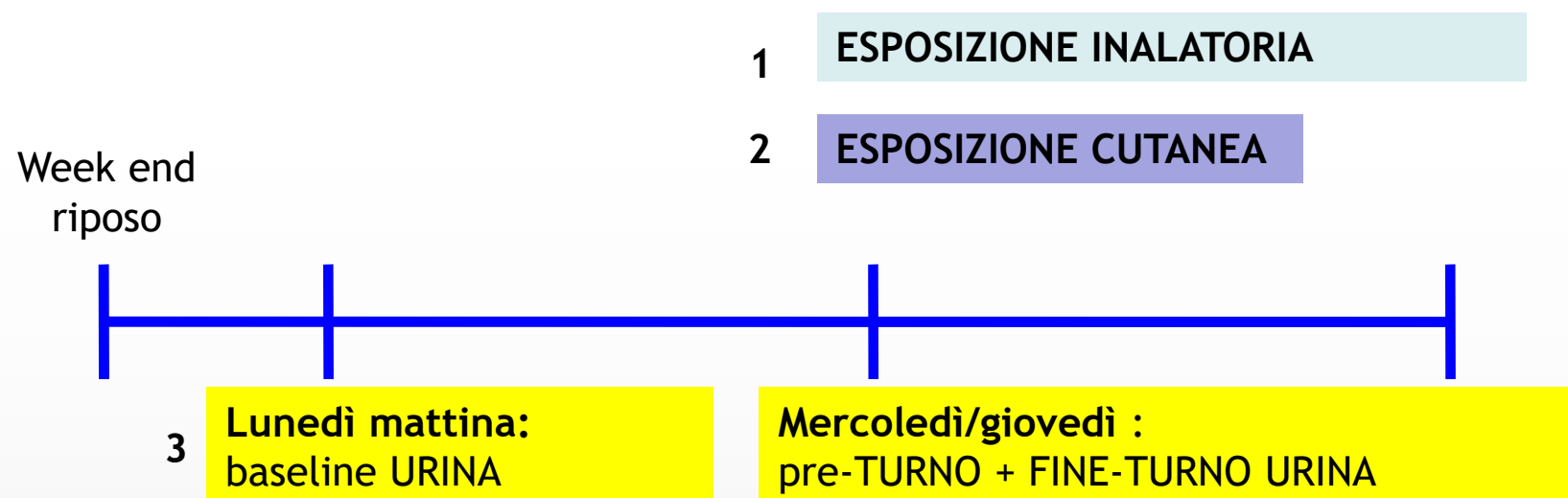


47 subjects

Operatori addetti alla costruzione stradale, mediante movimento terra (esposti ad emissioni motori diesel)



Strategia di campionamento



Questionario per raccogliere info stile di vita (sigarette), stato di salute, attività occupazionali

Ristretto consumo di alimenti ricchi di IPA nelle 24 ore prima dello studio

Cirila PE et al., JOEH 2007



Parametri dell'esposizione misurati

Exposure to airborne PAH

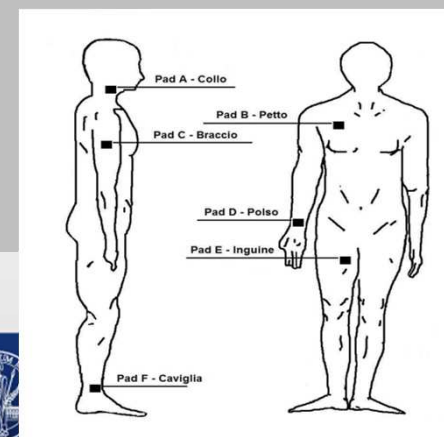
- NIOSH method
- Personal active samplers: sorbent tube (XAD-2) coupled with a PTFE filter
- Analysis: HPLC/ fluorimetric detector *Buratti M et al., JOEH 2007*
- 15 PAH (EPA list) were detected *Cavallo D et al., GIMLEE 2003*

Biological monitoring

- urinary 1-Hydroxypyrene (OHP) (HPLC/flu) *Campo L et al., NYAS 2006*
- Altri sei OH-IPA (HPLC/flu) *Buratti M et al., Biomarkers 2007*
- IPA urinari (GC/MS) *Campo L et al., JOEH 2007, Campo L et al., Tox Lett 2006*

Dermal exposure

- 6 round PPE pads (7 cm² as exposed area) applied at neck, shoulder, upper arm, wrist, upper leg and ankle, during the shift *Fustinoni S et al., OEM 2010*
- Analysis: GC/MS
- 16 PAH (EPA list) were detected



Monitoraggio ambientale (ng/m³)

	Asphalt workers		Roadside construction workers		
	Median (Min-Max)	%	Median (Min-Max)	%	<i>P</i>
NAPHTHALENE	426 (2-2319)	70	371 (113-877)	92	<i>ns</i>
PYRENE	26.3 (1.2-282.2)	5	1.0 (<0.6-4.9)	<1	<i><0.01</i>
BaP	0.33 (<0.03 - 40.25)	<1	0.61 (0.04 – 2.71)	<1	<i>ns</i>
Total 15 PAHs	607 (127-2973)		405 (157-940)		<i><0.01</i>

%= contribute to the total amount

Campo L et al., NYAS 2006



Valori limite occupazionali specifici IPA

	Naftalene	BaP
Valori limite tecnici (GESTIS 2016)		150 -5000 ng/m ³
Valori limite basato sul rischio		Rischio accettabile 7 ng/m ³ Germania (dal 2018) Rischio accettabile 70 ng/m ³ Germania (2008) Rischio tollerabile 700 ng/m ³ Germania (2008) 5.5 ng/m ³ Olanda (2006) 550 ng/m ³ Olanda (2006)
OEL (riassunto GESTIS 2016)	0.5 - 53 mg/m ³	
ACGIH TLV-TWA (2013)	52 mg/m ³	
WHO indoor air quality popolazione generale (2010)	0,01 mg/m ³	
Valore riferimento anno solare per la popolazione generale UE (2012)		1 ng/m ³

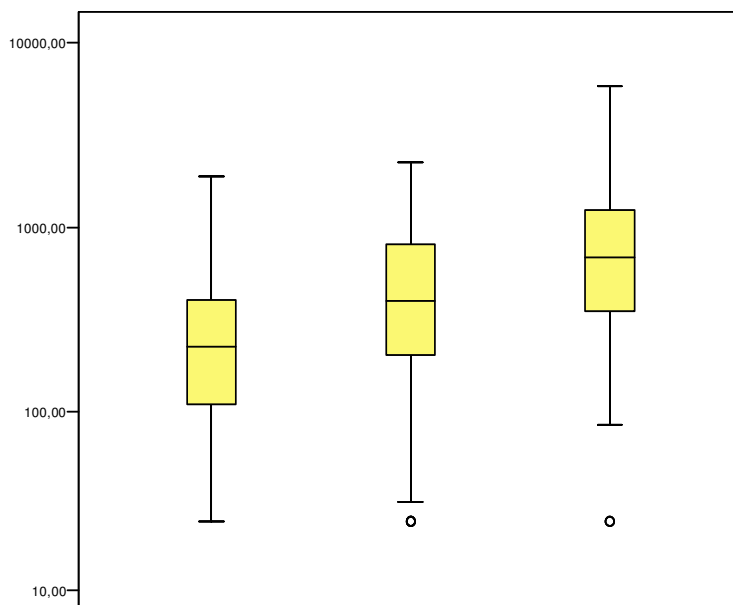
(4:1000 tollerabile □ 4:10.000 accettabile □ 4:100.000)

Casi aggiuntivi rispetto all'insorgenza di tumore nella popolazione generale soggetti non fumatori, senza esposizione occupazionale a cancerogeni

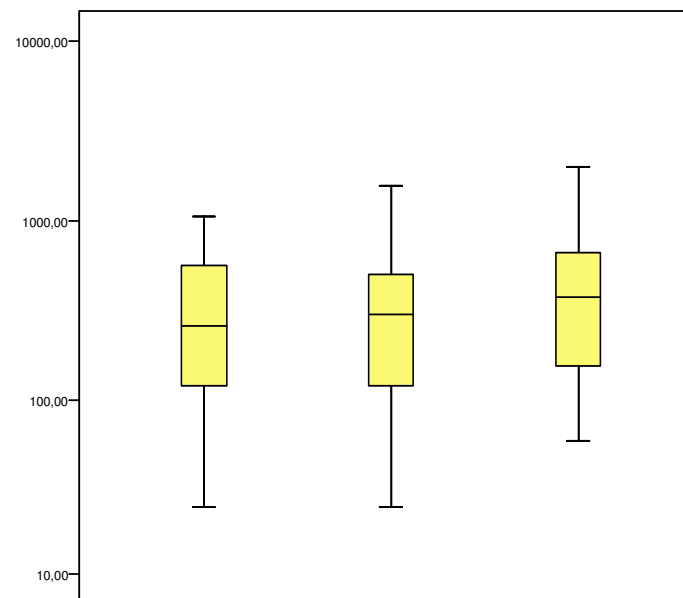


Monitoraggio biologico: 1OHPYR (ng/L)

Significant positive trend



NO significant trend



Asphalt workers

Construction workers

BL	BS	ES	BL	BS	ES
228 (<50-1883)	402 (<50-2255)	690 (<50-5835)	260 (<50-1065)	304 (<50 - 1568)	378 (59-2000)

1OHPYR valori di riferimento e valori limite

VR e VL biologici	1OHPyr	Non fumatori	fumatori
SIVR 2005	0.03-0.7 µg/g creat		
SIVR 2011	0.03-0.50 µg/g creat	0.03-0.3 µg/g creat	0.05-0.7 µg/g creat
RV Germany UBA (2005)	0.5 µg/L		
RV USA NHANES (CDC 2009)	0.424 µg/g creat		
RV Finland (FIOH 2009)	0.65 µg/L		
RV Jongeneleen, 2001		0.46 µg/g creat	
ACGIH BEI benchmark value non ufficiale 2001 (indica esposizione professionale)	1.0 µg/L		
UK HSE, 2005 (buone condizioni igieniche)	7.7 µg/g creat		
Jongeneleen, 2001 No effetti genotossici Equivalente TVL ACGIH per fumi di bitume BSM 200 µg/m ³	2.7 µg/g creat 4.4 µg/g creat		



Esposizione dermica a IPA (ng/cm²)

	NECK	SHOULDER	UPPER ARM	WRIST	UPPER LEG	ANKLE
PHENANTHRENE	1,19	1,17	0,81	1,82	1,08	1,54
PYRENE	0,24	0,20	0,17	0,52	0,41	0,29
BENZO(a)PYRENE	0,10	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05

- Posizione più rappresentative: **polso e collo** (maggiore contaminazione e più facili da posizionare perché scoperti)
- Correlazione con esposizione ambientale e biomarkers (solo PHE)
- Correlazione multipla □ sia esposizione dermica che inalatoria contribuiscono alla dose interna in proporzioni simili

Fustinoni OEM 2010



Riassunto studi esposizione inalatoria e 10HPyr

Country	Year study	No. subjects	Σ15 PAHs (µg/m³) Mean (min-max)	PYR (µg/m³) Mean (min-max)	BaP ng/m³ Mean (min-max)	End-shift 10HPy (ng/L) Mean (min-max)	Author, year
USA	-	37	no	0.17	All < LOD	-	Hicks, 1995
Sweden	1990	28 NS	0.59 (0.02-7.6)	0.032 (0.004-0.20)		210 (50-880)	Jarvholm et al., 1999
Norway	1991-92	320	0.02-5.33	0.56	90 % ND	-	Burstyn et al., 2002
Finland	1992-96	53	(<0.15-52.6)	0.12	<0.01 µg/m³	1500 (<20-8500)	Heikkila, 2002
USA	1994-97		0.02-191 2-3 ring 0.01-25 4-7 ring		-	-	Burr et al., 2002
USA	1994		-	0.0016-0.0042	(0.9-4.4) ng/m³	-	Watts et al., 1998
Turkey	-	16	-	-	-	2485	Karakaya et al., 1999
Hungary	-	10 NS	0.08	-		400	Szanaszlò et al. 2001
Finland	1999-2000	26 NS	5.7 (0.87-46)	0.08 ^c (0.01-1.2)	0.03 (<0.01-0.32) µg/m³	560 (<140-5140)	Vaananen et al., 2003
Turkey	-	10	-	-	-	1388	Karakaya et al., 2004
U.S.A.	1999-2000	20	4.1 (0.3-40)	0.2 (<0.01-1.7)	All < 10	1680	McClellan a+b, 2004
Poland	-	13	7.1 ^d	0.043	0.006 µg/m³	-	Posniak, 2005
Italy	2003	100	0.61 ^d (0.13-2.97)	0.026 ^d (0.001-0.28)	0.33 (<0.03 - 40) ng/m³	690 ^d (<50-5835)	Campo et al., 2006
Italy	-	16	-	-	-	890	Loreto et al., 2007
Switzerland	-	-	36-510	-	(0.003-0.2) µg/m³	-	Hugener et al, 2009
Turkey	2008	26	-	-	-	1050	Karaman et al., 2009
Germany*	2000-2007	317	1.8 (1.2-3.0)			419 (216 - 678) NS 793 (432-1519) S	Pesch et al., 2011
Italy	2010	22	-	-	-	184 (57- 372)	Campo et al., 2011

* mastic asphalt



valutazione del rischio

Esposizioni inalatorie paragonabili agli studi del comparto

Confronto con i valori limite per BaP:

- ☐ 1 soggetti che eccedono i valori limite occupazionali più cautelativi
- ☐ mediane inferiori ai valori limite più cautelativi
- ☐ 2 soggetti che eccedono 1 ng/m³ UE 2012

Confronto con i valori limite per idrossipirene urinario

- ☐ valori sempre inferiori ai valori limite biologici più cautelativi
- ☐ mediane inferiori ai valori di riferimento
- ☐ 15 % soggetti che eccedono VR SIVR 0,7 µg/g creat





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
Dipartimento di Scienze Cliniche e di Comunità

Processo produttivo

Il processo produttivo influenza le caratteristiche del bitume e la sua composizione chimica ☐ contenuto in IPA

L' utilizzo di fresato di recupero (rifiuto prodotto dalla scarificazione dell' asfalto) a integrazione delle materie prime può incidere sulla composizione del prodotto finale

Temperature elevate ($> 160^{\circ}\text{C}$)

- ☐ Possibile formazione IPA in quantità consistente
- ☐ IPA a 5 o più anelli

Temperature più basse ($130-150^{\circ}\text{C}$)

- ☐ Minore produzione di IPA
- ☐ Formazione di IPA a 3- 4 anelli



Asfalto – composizione e valutazione del rischio

3 Composizione / informazione sugli ingredienti

3.1 Sostanze

Asfalto (CAS 8052-42-4 / EINECS 232-490-9): Combinazione molto complessa di idrocarburi organici ad alto peso molecolare contenente una quantità relativamente elevata di idrocarburi aventi numero di atomi di carbonio prevalentemente superiore a C25 ed alti rapporti carbonio-idrogeno. Contiene anche piccole quantità di metalli quali nickel, ferro o vanadio. Si ottiene come residuo non volatile della distillazione del petrolio grezzo, o mediante separazione in forma di raffinato da un olio residuo, in un processo di deasfaltazione o decarbonizzazione 0-100%.

3.2 Miscela

n.a.

3 - COMPOSIZIONE/INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI.

3.1. Sostanze.

Sostanze contenute pericolose per la salute ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti o per le quali esistono limiti di esposizione riconosciuti:

Nessuna > 1%

3.1

Composizione chimico-fisica

Miscela di aggregati, legante bituminoso e additivi (eventuali):

Componente	% in peso
Aggregati	85-90
Filler	3-7
Bitume	4-6
Additivi (eventuali)	1-2

3 Composizione/informazione sugli ingredienti

Tipo di materiale: Conglomerato bituminoso

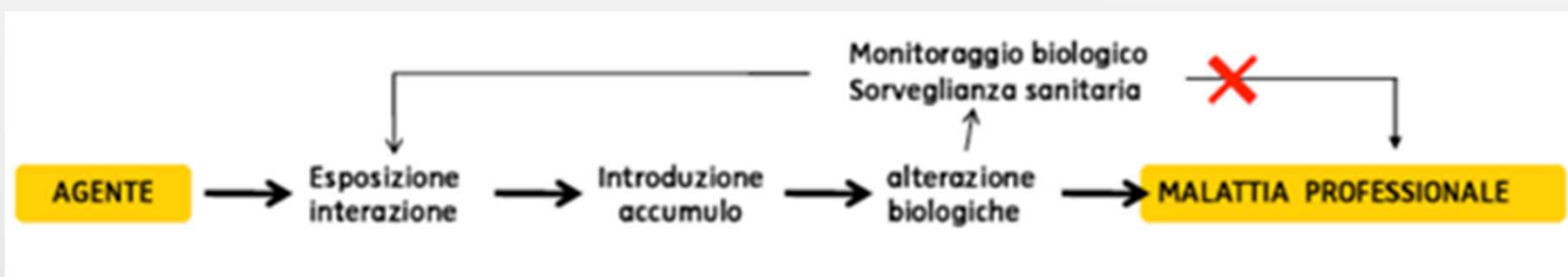
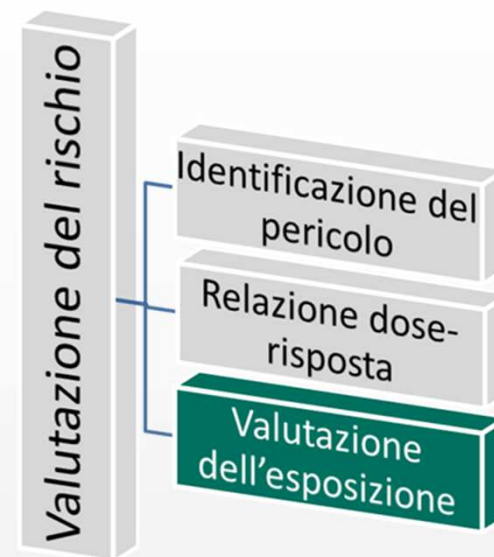
Componente	% peso (indicativa)
Aggregati	70-90
Filler	3-7
Bitume	4-7
Additivi (eventuali)	1-2



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Valutazione dell'esposizione

- Qualsiasi considerazione in merito alle possibili ripercussioni sulla salute dei lavoratori deve necessariamente passare attraverso una **valutazione** (misura o eventualmente stima) **dell'esposizione** agli agenti di rischio.
- Il punto centrale di tale valutazione si basa sull'acquisizione di **conoscenze scientifiche e di indagini sul campo**, come i **monitoraggi ambientali e biologici**, che portano alla definizione del grado di esposizione.



Valutazione dell'esposizione

La centralità della valutazione dell'esposizione (Exposure Assessment) è fondamentale

- ❑ Per orientare e definire gli interventi preventivi
- ❑ Per programmare l'attività di informazione e formazione sui rischi
- ❑ Per definire misure di tutela adottate e per orientare la sorveglianza sanitaria dei lavoratori
- ❑ Per classificare i lavoratori in base alla loro effettiva esposizione



689 in revisione



Monitoring strategy

CEN/TC 137/WG 1

Date:

2016-02-10

Doc. Number:

N 055

Assistant:

Brigitte MORLAND

Direct line: + 33 (0)1 41 62 86 95

brigitte.morland@afnor.org

Your contact:

Florence SAILLET

Direct line : + 33 (0)1 41 62 88 43

florence.saillet@afnor.org

Draft prEN 689

“Workplace exposure — Measurement of exposure by inhalation to chemical agents — Strategy for testing compliance with occupational exposure limit values”



Table A.1 — Overview of approaches to exposure assessment in different workplace situations

Workplace situation	Exposure measurements (according to clause 5 of the standard)	Reasonable worst case measurements (under control)	Measurement of technical parameters	Calculation of exposure (using validated models or algorithms)	Comparison with other workplaces	Control Banding approaches	Good practice guidance for defined branches or tasks
A.1 constant conditions	x	x	x	x	x	x	x
A.2 shortened exposure with constant conditions	x	x	x	x	x	x	x
A.3 occasional exposure	x	x	x	x	x	x	x
A.4 stationary with irregular exposure	x	x	x		x	x	x
A.5 mobile with irregular exposure	x	x			x	x	x
A.6 unpredictable, constantly changing exposure	x				x		x
A.7 outdoor	x			x	x		x
A.8 underground	x		x	x	x		x
A.9 unforeseen occurrences			x	x	x		x

Valutazione dell'esposizione

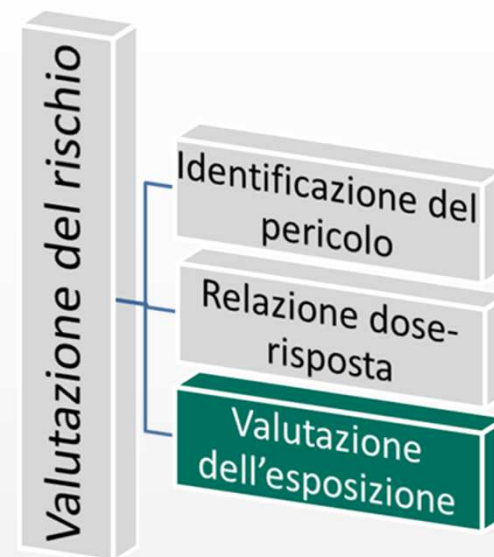
- La misura delle concentrazioni ambientali di esposizione rappresenta un punto ad elevata complessità in quanto sussistono problematiche di tipo
 - metodologico (*strategia e metodo di misura, presenza di possibili interferenti, etc.*)
 - tecnologico (tipologia di ciclo produttivo, variabilità del materiali...).
- Si segnala in questo senso la presenza di numerosi fattori che possono influire significativamente contribuendo ad elevare il grado di variabilità o di incertezza della misura (*es. per gli IPA: agenti ossidanti, temperature, composizione del materiale di partenza, etc*)



Valutazione dell'esposizione

Alcuni aspetti da considerare per la Valutazione dell'esposizione

- ❑ Campionamento doppio corpo (fase gassosa e fase adsorbita a PM): alcune specie tendono a concentrarsi maggiormente nella fase gassosa piuttosto che ad adsorbire su PM (Esen et al., 2008) (equilibrio influenzato dalla Temperatura)
- ❑ Fenomeni di ossidazione: riduzione delle concentrazioni di IPA in condizioni particolari (es. elevate concentrazioni di ozono e radiazione solare; reazioni con agenti nitranti a dare nitro-IPA) (Arey and Atkinson, 2003)
- ❑ Formazione di prodotti di ozonolisi (ossi-IPA) a loro volta con potenziale tossicologico rilevante (possibilmente più alto degli IPA di partenza) (Schuetzle, 1983)
- ❑ Riduzione di IPA in fase particellare a 4-6 anelli in presenza di ozono (estate) dimostrata anche in ambienti indoor residenziali (Cattaneo et al, 2016)



Grazie per l'attenzione





STUDIO PPTP-POPA

ENVIRONMENTAL SETUP

The investigations were carried out during
Spring-Summer 2003 :

WEATHER PARAMETER	MEAN	STANDARD DEVIATION	RANGE
Temperature (° C)	23	9	3 - 31
Pressure (mbar)	1002	6	988 - 1009
Humidity (%)	43	11	23 - 62
Wind velocity (m/s)	8	3	5 - 11



Alcuni composti identificati nei bitumi e nelle loro emissioni e classificazione di cancerogenicità

SUBSTANCE	classificazione	monografia	anno
Benzene	1	100 F	2012
Benzo(a)pyrene	1 ^a	92, 100F	2010, 2012
Tetrachloroethylene	2A	63	1995
Dibenzo[a,j]acridina	2A ^a	103	2013
Dibenzo[a,l]pyrene	2A ^a	92	2010
Benzo(b)fluoranthene	2B	92	2010
Benzo(a)anthracene	2B	92	2010
Benzo(b)fluoranthene	2B	92	2010
Chrysene	2B	92	2010
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	2B	92	2010
Benzo(a)anthracene	2B	92	2010
Naphthalene	2B	82	2002

^a= inseriti in classe di superiore tossicità sulla base del meccanismo di azione

