

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per
l'Ambiente e il Territorio**

Tesi di laurea magistrale

**METODOLOGIE PER L'ANALISI DELLE
FIBRE ARTIFICIALI VETROSE**



Relatori:

**Prof.ssa Paola Marini
232548**

Candidato:

Pinky Misiani

A.A. 2018/2019

“ A sofia, perché nella vita possa raggiungere qualsiasi traguardo.. ”

Sommario

Introduzione.....	2
1. Caratterizzazione delle fibre artificiali vetrose	3
1.1 Caratteristiche fisiche e chimiche	3
1.1.1 Definizione e descrizione generale.....	3
2. Proprietà tossicologiche ed effetti sulla salute umana	10
2.1 Influenza delle caratteristiche fisico-chimiche sulle proprietà tossicologiche delle FAV	10
2.2 Effetti delle FAV sulla salute umana.....	12
2.2.1 Evidenze sperimentali.....	12
2.2.2 Evidenze epidemiologiche	13
3. Esposizione alle FAV	18
3.1 Esposizione negli ambienti di lavoro	18
3.1.1 Esposizione negli stabilimenti di produzione.....	18
3.1.2 Esposizione dei lavoratori durante l'installazione e la rimozione dei prodotti isolanti in Fibre Artificiali Vetrose	22
3.1.3 Esposizione edifici residenziali, commerciali e pubblici	23
3.1.4 Impatto ambientale	26
4. Quadro normativo e linee guida sulle Fibre Artificiali Vetrose	28
4.1 Contesto mondiale	28
4.2 Contesto europeo	28
4.3 Contesto nazionale.....	31
5. Metodologie per la classificazione delle FAV	36
5.1 Obiettivi dello studio	36
5.2 Materiali e strumenti.....	36
5.3 Procedure operative	45
5.3.1 Indagini di screening per l'analisi al SEM	45
5.3.2 Procedure operative per l'analisi delle FAV mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)	47
5.3.3 Procedure operative per l'analisi delle FAV mediante microscopia ottica a contrasto di fase (MOCF)	54
5.3.5 Calcolo del diametro medio ponderato sulla lunghezza delle fibre	58
5.4 Osservazioni	59
5.5 Conclusioni	63

Introduzione

In seguito alla messa al bando dell'amianto dagli ambienti di vita e di lavoro, con l'emanazione della Legge 257/1992, le fibre artificiali vetrose (FAV) sono diventate il materiale "alternativo" che permette di ottenere le caratteristiche di resistenza, coibentazione termica, isolamento termico ed acustico tipiche dei prodotti a base di asbesto.

L'uso di questi materiali sostitutivi richiede tuttavia una adeguata riflessione sulle problematiche relative alla salute dei lavoratori esposti professionalmente, a breve e a lungo termine. Differenti studi hanno dimostrato che gli effetti sulla salute sono condizionati dalla forma e dalle dimensioni delle FAV, poiché sono questi i fattori che influiscono sull'inhalabilità, il deposito e la biopersistenza. Fibre di dimensioni molto ridotte possono raggiungere con più facilità i bronchi e gli alveoli polmonari causando così gravi patologie sull'apparato respiratorio.

Risulta dunque fondamentale un'analisi delle FAV per individuare e focalizzare procedure utili a consentire una corretta valutazione dei rischi derivanti dall'esposizione alle stesse, e per l'identificazione delle misure di prevenzione da adottare per la tutela della salute in conformità alle normative più recenti.

Sebbene la pericolosità e la conseguenza di tali fibre sulla salute umana siano aspetti accertati e indiscussi per tutti, la metodologia analitica da eseguire per ottenere una corretta valutazione del rischio risulta ancora poco chiara. Non sono presenti, infatti, procedure codificate e indicazioni univoche come nel caso delle fibre di amianto.

L'obiettivo di questo elaborato è quello di definire quali siano le dinamiche di campionamento e di analisi più adeguate attraverso uno studio approfondito di alcuni campioni di fibre artificiali vetrose prelevati all'interno dell'ateneo. Nell'indagine effettuata sono stati messi a confronto due tecniche di analisi differenti per la determinazione del diametro geometrico medio ponderato, parametro fondamentale per la classificazione di cancerogenicità del materiale.

Oltre che sulle problematiche relative alla metodologia di preparazione del campione, gran parte del lavoro svolto si è focalizzato sulle tecniche di analisi microscopica in laboratorio. I risultati riportati saranno quindi incentrati sulle differenze osservate tra analisi al microscopio ottico a contrasto di fase (MOCF) e microscopio elettronico a scansione (SEM), i vantaggi e gli svantaggi di entrambi per l'analisi in questione, e le considerazioni su quale dei due sia il più idoneo in termini di precisione, costi e tempistiche per una corretta classificazione di pericolosità delle Fibre Artificiali Vetrose.

1. Caratterizzazione delle fibre artificiali vetrose

1.1 Caratteristiche fisiche e chimiche

1.1.1 Definizione e descrizione generale

Le Fibre Artificiali Vetrose (FAV) o Man-Made Vitreous Fibers (MMVFs) sono fibre sintetiche inorganiche costituite da vetro, roccia, minerali, scorie e ossidi trasformati e caratterizzate da una struttura molecolare amorfa. Utilizzate già dagli anni '30 per l'isolamento termico ed acustico nel settore industriale, ad oggi costituiscono il gruppo di fibre commercialmente più importante (Cavariani, 2000; Saracci, 1985 e 1986) grazie alle loro caratteristiche di :

- Elevata stabilità chimica e fisica;
- Ininfiammabilità;
- Scarsa attaccabilità da parte di agenti chimici corrosivi e dall'umidità;
- Ottimo rapporto peso-durezza;
- Alta flessibilità;
- Proprietà dielettrica;
- Elevata capacità isolante sia termica che acustica;
- Insensibilità alla degradazione microbiologica (ISPESL).

Le FAV si ottengono dall'assottigliamento di una colata di ossidi inorganici fusi ad elevate temperature. Il processo di produzione, che, insieme alla composizione del materiale di partenza, influisce sulle diverse caratteristiche fisico-chimiche del prodotto finale (Foà, 1999), si articola in tre fasi:

1. Fusione delle materie prime ($T \geq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$);
2. Filatura della massa fusa;
3. Dimensionamento o processo di fibraggio mediante trazione, soffiaggio e centrifugazione.

A seconda del processo di formazione della fibra, si possono distinguere: lane, filamenti e microfibre di vetro. Le lane sono masse di fibre aggrovigliate, discontinue, e di lunghezze e diametri variabili ottenute per fibraggio in centrifuga; i filamenti, prodotti mediante trazione, sono fibre continue (di lunghezza indeterminata) con diametri aventi dimensioni più uniformi e tipicamente più spessi di quelli della lana; le microfibre sono invece caratterizzate da diametri molto piccoli compresi tra 0.05 e 1 μm (GIF, 2007).

In particolare, ad oggi la maggior parte delle FAV, viene realizzati attraverso i processi produttivi di seguito elencati:

- *Drawing*: attraverso esso sono prodotte la quasi totalità delle fibre tessili. Si tratta di un processo continuo che permette di ottenere fibre di vetro a filamento continuo;
- *A testa rotante* per la produzione di FAV destinate alle coibentazioni;
- *Ad attenuazione di fiamma* per la produzione di fibre più sottili, utilizzate ad esempio nel campo della filtrazione;
- *Soffiaggio*: per la produzione di Fibre Ceramiche Refrattarie (FCR);
- *A centrifugazione* per la produzione di lana di roccia e scoria;
- *Downey*: basato sulla centrifugazione e utilizzato per la realizzazione di FCR, lana di roccia e lana di scoria (ISPESL).

I primi studi approfonditi sulle fibre minerali artificiali, in base alle materie prime utilizzate, al processo di produzione e/ o all'applicazione del prodotto, raggruppavano le stesse in cinque categorie: filamenti di vetro, lana di vetro, lana di roccia, lana di scoria e fibre ceramiche (IARC, 1988). In seguito, coerentemente agli sviluppi nel settore, le categorie sono state ampliate e modificate come illustrato in Figura 1.

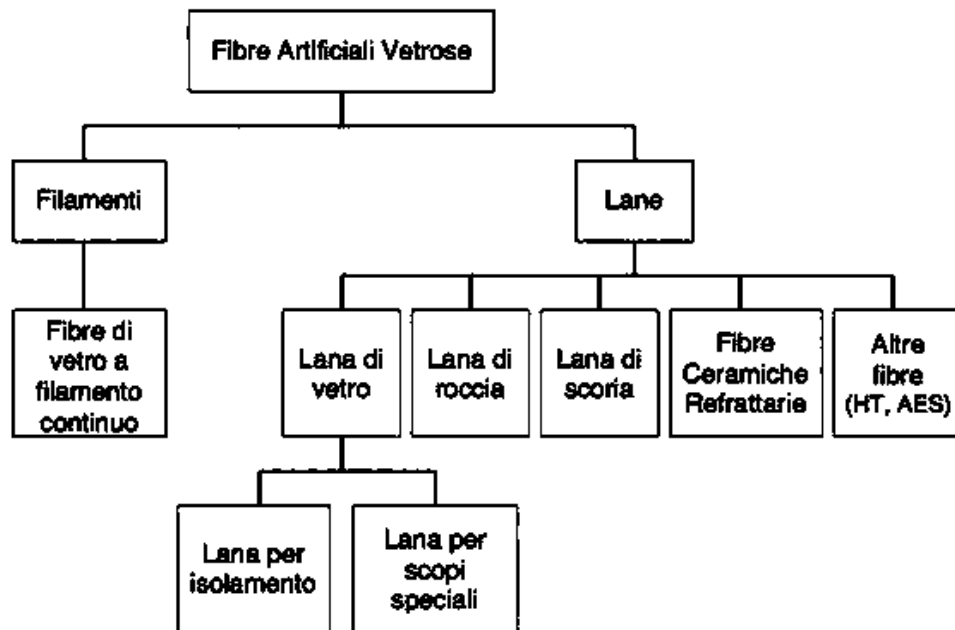


Figura 1 Classificazione delle FAV (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Le *fibre di vetro a filamento continuo* vengono utilizzate principalmente nel campo tessile, per usi elettrici e per la realizzazione di materiali di rinforzo per plastica e cemento.

Le *lane minerali* (lana di vetro per isolamento, lana di roccia, lana di scoria) trovano largo impiego come isolanti nell'edilizia ed in altre applicazioni tra cui: rafforzamento di prodotti bituminosi, cementi e materiali compositi, camere sorde, colture fuori suolo ecc.

Le *lane di vetro per scopi speciali* sono destinate all'isolamento aerospaziale e per la realizzazione di filtri ad alta efficienza.

Le *fibre ceramiche refrattarie* (FCR) vengono utilizzate nel settore industriale per l'isolamento di altoforno, di forni, di stampi di fonderia, di condutture e di cavi ma anche nel settore automobilistico, aeronautico e nella protezione incendio.

Le *altre fibre* sono fibre di origine più recente che possiedono caratteristiche di minore biopersistenza e maggiore biosolubilità all'interno dell'organismo umano. Sono state appositamente sviluppate per ridurre i potenziali effetti sulla salute degli individui che sono

esposti. Tra queste possiamo collocare le lane al silicato alcalino terroso (AES) e le lane ad alto contenuto di allumina e basso contenuto di silice (HT).

1.1.2 Proprietà chimiche e fisiche

a. Proprietà chimiche

Tutte le fibre artificiali vetrose commercialmente significative sono a base di silice e includono varie quantità di altri ossidi inorganici (GIF,2007). I componenti non silicici tipicamente includono, ma non solo, ossidi di terre alcaline, alcali, alluminio, boro, ferro e zirconio. Questi ossidi aggiuntivi possono essere costituenti delle materie prime utilizzate per produrre le fibre, oppure possono essere aggiunti per migliorare il processo di produzione o le prestazioni del prodotto.

La composizione può variare sostanzialmente all'interno di una stessa categoria di FAV in funzione della destinazione del prodotto finale (differenti caratteristiche chimiche e fisiche per garantire prestazioni differenti), della modalità di produzione e delle considerazioni di biopersistenza (tendenza a produrre fibre più biosolubili per evitarne i potenziali effetti nocivi) (Cavariani, 2000; IARC, 2002).

“Le materie prime utilizzate per la produzione delle FAV sono molteplici e in base alla loro origine possono essere distinte in tre classi” (ISPESL):

- Materiali estratti da miniere o cave: sabbia, argilla, pietre calcaree, dolomite, rocce di basalto;
- Prodotti chimici di sintesi derivati da minerali estratti: ceneri di soda, borace, acido borico e allumina;
- Prodotti secondari di altri processi di produzione: sottoprodotti o scorie (es. scorie di altoforno della ghisa).

In Tabella 1 viene rappresentata l'ampia varietà di composizioni chimiche che caratterizza le FAV.

Tabella 1 Composizione chimica delle FAV espressa in termini di percentuale di ossidi sulla massa totale (Monografia IARC 2002, volume 81)

	Filamento Continuo	Lana di vetro		Lana di roccia	Lana di scoria	FCR	AES	HT
		Lana per isolamento	Fibra per scopi speciali					
SiO ₂ (%)	52–75	55–70	54–69	43–50	38–52	47–54	50–82	33–43
Al ₂ O ₃ (%)	0–30	0–7	3–15	6–15	5–16	35–51	< 2	18–24
CaO (%)	0–25	5–13	0–21	10–25	20–43	< 1		
MgO (%)	0–10	0–5	0–4.5	6–16	4–14	< 1		
MgO + CaO (%)	0–35	5–18	0–25.5	16–41	24–57		18–43	23–33
BaO (%)	0–1	0–3	0–5.5					
ZnO (%)	0–5		0–4.5					
Na ₂ O (%)		13–18	0–16	1–3.5	0–1	< 1		
K ₂ O (%)		0–2.5	0–15	0.5–2	0.3–2	< 1		
Na ₂ O + K ₂ O (%)	0–21	12–20.5			0.3–3		< 1	1–10
B ₂ O ₃ (%)	0–24	0–12	4–11	< 1	< 1		< 1	
Fe ₂ O ₃ ^g (%)	0–5	0–5	0–0.4		0–5	0–1	< 1	
FeO (%)				3–8				3–9
TiO ₂ (%)	0–12	0–0.5	0–8	0.5–3.5	0.3–1	0–2		0.5–3
ZrO ₂ (%)	0–18		0–4			0–17	0–6	
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + ZrO ₂							< 6	
P ₂ O ₅ (%)				< 1	0–0.5			
F ₂ (%)	0–5	0–1.5	0–2					
S (%)					0–2			
SO ₃ (%)		0.5						
Li ₂ O (%)	0–1.5	0.5						

b. Proprietà fisiche

Le fibre artificiali vetrose sono caratterizzate da una struttura molecolare amorfa, non possiedono quindi piani di clivaggio che ne provocano la fratturazione longitudinale originando fibre di diametro minore. Possono essere soggette soltanto ad una fratturazione trasversale che darà come risultato fibre più corte ma con diametro uguale a quello originario e una piccola quantità di polvere (Assuncao & Corn, 1975).

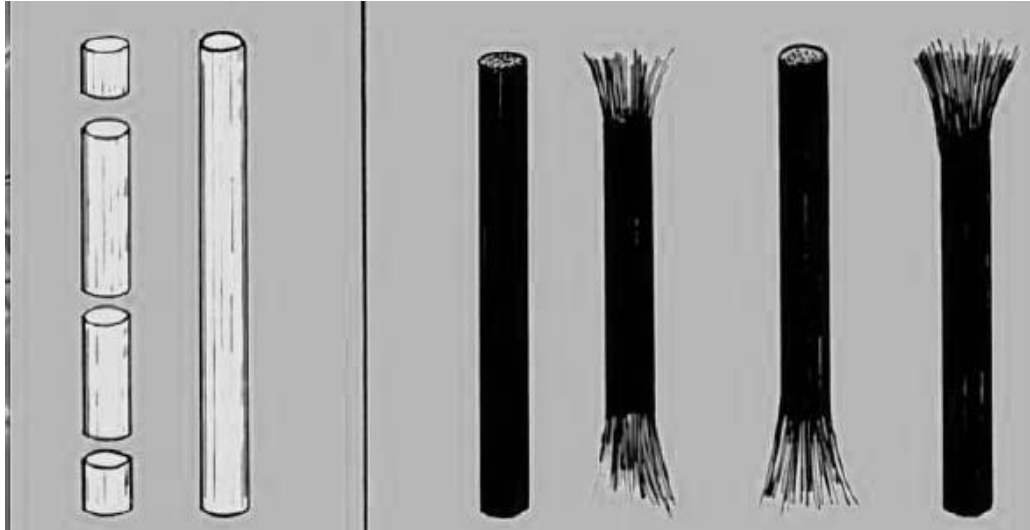


Figura 2 Fratturazione trasversale delle FAV e fratturazione longitudinale di altre fibre naturali come l'asbesto (Delta ASP Service)

Diametro delle fibre

La distribuzione dei diametri nelle FAV varia a seconda del tipo di fibra e del processo di produzione da cui è stata generata. Nella Tabella 2, è riportato il valore del diametro nominale in funzione dei due parametri sopracitati. La classificazione, effettuata dalla World Health Organization (WHO) nel 1988, non tiene conto delle fibre di nuova generazione (HT e AES) che sono caratterizzate da un diametro nominale di 1-3 μm .

Tabella 2 Distribuzione dei diametri nominali delle FAV (WHO, 1988)

Tipo di fibre	Diametro nominale (μm)	Metodo produttivo
Filamento continuo	6-24	Trafilatura
Lane isolanti (vetro, roccia, scoria)	2-9	Centrifugazione Centrifugazione/Soffiatura
Fibre refrattarie (ceramiche e altre)	1.2-3	Soffiatura/Trafilatura
Fibre speciali (microfibre di vetro)	0.1-3	Attenuazione di fiamma

I filamenti di vetro continuo vengono prodotti da un processo continuo di filatura a velocità costante attraverso i fori calibrati delle filiere, portando così ad una variazione molto ristretta del

diametro del filamento. Il loro impiego dopo la produzione non causa alcun cambiamento delle dimensioni del diametro ma può produrre una certa quantità di particolato (“shards”) con rapporto lunghezza/diametro < 3:1.

I diametri delle fibre nella lana di vetro presentano una maggiore variabilità rispetto ai materiali che sono a filamento continuo. Inoltre la loro distribuzione è approssimativamente log normale e il loro valore medio è compreso tra 2-9 µm.

Lunghezza delle fibre

Come per il diametro, la lunghezza delle fibre varia essenzialmente in base al processo produttivo adottato. I filamenti di vetro continuo sono prodotti da un processo di estrusione continuo che si traduce in fibre estremamente lunghe (in genere diversi metri). Durante la fase di post-fibraggio, tuttavia, le fibre possono essere rotte intenzionalmente o inavvertitamente, pertanto è tale fase che incide prevalentemente sulla lunghezza delle fibre.

Le fibre di lana sono fabbricate come fibre discontinue. Un’analisi effettuata sulle fibre di una lana di vetro da isolamento ha evidenziato che la maggior parte di esse risulta lunga diversi centimetri. In altri prodotti di lana di vetro la lunghezza media delle fibre può passare da qualche cm a valori inferiori all’unità (<1 cm) (TIMA, 1993).

Fibre con lunghezza inferiore al limite massimo di respirabilità (250 µm) sono presenti nella quasi totalità dei prodotti di lana di vetro e probabilmente anche in prodotti a filamento continuo come risultato dei processi di post-fibraggio. Tuttavia, nonostante la loro indubbia presenza, non vi sono ancora metodi validi per quantificarne la numerosità (TIMA, 1993).

Densità delle fibre

La densità delle fibre, al contrario della lunghezza e del diametro, ha un range di variazione molto ristretto tra le diverse tipologie di FAV. I valori oscillano tra 2.1-2.9 g/cm³. La densità, la lunghezza e il diametro sono le tre proprietà critiche che determinano il comportamento aerodinamico delle FAV e la loro respirabilità.

Tabella 3 Densità delle fibre di vetro (Monografia IARC, Volume 81)

Fibre	Densità (g/cm³)
Filamento continuo	2.1-2.7
Lana di vetro	2.4-2.6
Lana di roccia e scoria	2.7-2.9
FCR	2.6-2.7
AES	2.6
HT	2.8

Rivestimenti e leganti delle fibre

Durante la trafilatura delle fibre di vetro a filamento continuo, su ciascun filamento viene applicata un'emulsione o soluzione acquosa di polimero, definita legante. Lo scopo di tale materiale di rivestimento è quello di proteggere i filamenti dall'abrasione durante le successive fasi di lavorazione e manipolazione e di assicurare una buona adesione della fibra di vetro alla resina durante la produzione di rinforzi polimerici. La percentuale di legante sui filamenti è 0.5-0.15% in massa mentre la tipologia del legante varia a seconda dell'uso finale del prodotto. Le più comuni sostanze di rivestimento sono: formatori di film come il polivinile acetato, amido, poliuretano e resine epossidiche; agenti di accoppiamento come silani organofunzionali; modificatori del pH come acido acetico, acido cloridrico e sali di ammonio; e lubrificanti come oli minerali e tensioattivi (EIPPCB, 2000).

Anche alle lane di vetro, roccia e scoria, durante la lavorazione, vengono aggiunti degli additivi, quali oli e altri lubrificanti, per ridurre la generazione di polvere dal prodotto. Il tenore di legante nei prodotti di lana isolante è piuttosto basso, mentre nei prodotti ad alta densità può raggiungere fino al 25% in massa. In alcuni prodotti invece non viene applicato alcun tipo di legante perché sono progettati per applicazioni in cui l'integrità della lana non è necessaria o perché tale integrità è ottenuta con altri mezzi, come ad esempio l'incapsulamento in una guaina di plastica.

Cambiamenti strutturali

Le fibre artificiali vetrose hanno una struttura non cristallina e rimangono amorfe se utilizzate a temperature inferiori a 500°C. A temperature maggiori si fluidificano, fondono o cristallizzano a seconda della loro composizione. Composizioni di ossido di metallo ad alto contenuto di silicio e basso tenore di alcali tipiche di FCR, AES e alcune lane di roccia inizieranno a cristallizzare a temperature superiori a 900°C. Le fasi cristalline prodotte dipenderanno dalla composizione e dalla temperatura. Sono richiesti tempi di esposizione più lunghi per la devetrificazione della fibra a temperature più basse (Brown et al., 1992; Laskowski et al., 1994).

2. Proprietà tossicologiche ed effetti sulla salute umana

2.1 Influenza delle caratteristiche fisico-chimiche sulle proprietà tossicologiche delle FAV

Le Fibre Artificiali Vetrose possono penetrare all'interno dell'organismo umano attraverso le vie respiratorie e possono causare potenziali danni raggiungendo e permanendo nelle zone più interne del sistema quali bronchi, bronchioli e alveoli polmonari.

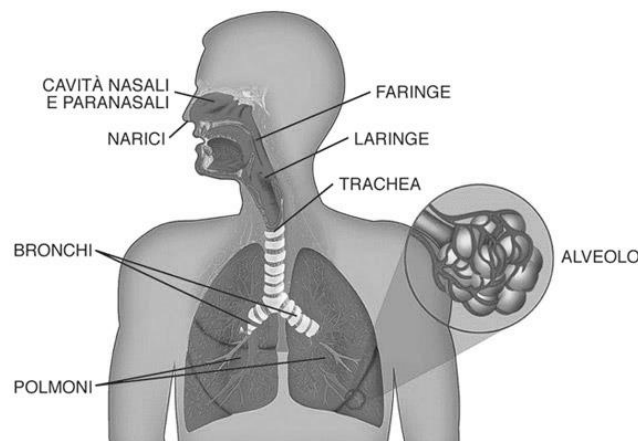


Figura 3 Percorso delle FAV all'interno dell'apparato respiratorio umano

I fattori che influiscono sulla probabilità di indurre effetti patogeni sull'organismo umano da parte delle FAV sono le loro caratteristiche fisico-chimiche: forma, dimensione, composizione chimica e mineralogica, reattività, biopersistenza e biodegradazione.

In particolare, la forma, la dimensione e il rapporto dimensionale lunghezza/diametro (L/D) determinano le proprietà aerodinamiche di una qualsiasi fibra e condizionano, di conseguenza, le caratteristiche di inalabilità, deposito e biopersistenza all'interno dell'organismo.

L'*inalabilità* incrementa al diminuire delle dimensioni della fibra. Minore è il diametro, maggiore è la probabilità che la fibra raggiunga la regione alveolare interstiziale dell'apparato respiratorio. A parità di diametro, fibre con densità maggiore tendono a fermarsi nelle vie aeree più prossimali (regione extratoracica e tracheobronchiale).

La lunghezza della fibra influisce sul tempo di permanenza della stessa all'interno dell'organismo umano e sulla probabilità di attivazione di processi biochimici infiammatori.

Una volta inalate, le fibre sono soggette a diversi meccanismi di *deposizione* in base alle differenti caratteristiche dimensionali (diametro e lunghezza):

- Deposizione per impatto: il flusso aereo incontra bruschi cambiamenti di direzione e porta le fibre a depositarsi a breve distanza sulle pareti delle vie aeree.
- Deposizione per sedimentazione: è indotta da forze gravitazionali e riguarda le fibre che toccano le pareti delle vie aeree depositandosi nell'epitelio.
- Deposizione per intercettamento: avviene quando una fibra aerotrasportata tocca con un'estremità la parete bronchiale mentre ruota su se stessa e il suo asse non risulta conformato rispetto al flusso aereo.

In seguito alla deposizione, la possibilità di rimozione, allontanamento o dissoluzione delle fibre da parte dell'organismo è fortemente influenzata dall'efficienza dei meccanismi intrinseci di difesa dell'organismo e dalla composizione chimica delle FAV. Se, sia i processi chimico fisici di degradazione che quelli di clearance fisiologica, non riescono ad allontanare o distruggere la fibra, essa permane all'interno dell'organismo e si parla di biopersistenza.

La *biopersistenza* condiziona in maniera significativa la patogenicità di una determinata fibra vetrosa: “più a lungo una fibra persiste nel tratto respiratorio, tanto maggiore è la probabilità che essa determini effetti nocivi sul medio-lungo termine”.

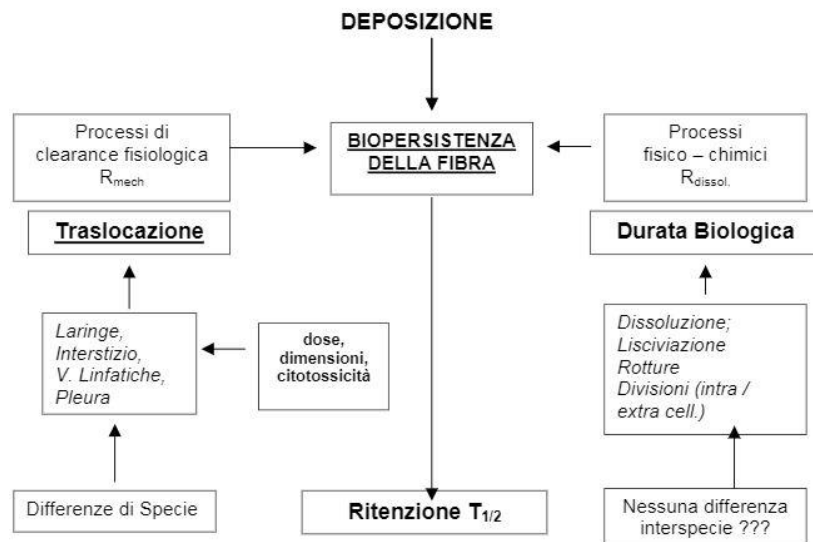


Figura 4 Fattori che influiscono sulla biopersistenza nel polmone (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Un'altra caratteristica che influisce sulle proprietà tossicologiche delle FAV è la loro *biodegradabilità* nei fluidi biologici. Essa è correlata alla composizione chimica del materiale: “un alto tenore di alcali, in composti alcalino-terrosi, e un basso tenore di alluminio o boro, determinano un alto tasso di solubilità”; al contrario, le fibre ceramiche e le fibre vetrose con alto contenuto di alluminio silicato, risultano meno solubili e determinano quindi una maggiore durabilità delle fibre nei distretti polmonari.

2.2 Effetti delle FAV sulla salute umana

La valutazione delle conseguenze sulla salute in seguito all'esposizione alle FAV si ottiene mediante studi sperimentali e studi epidemiologici. I primi si suddividono in studi in vivo e studi in vitro. Gli *studi in vivo* determinano gli effetti su animali in seguito a somministrazione di una determinata sostanza in tempi piuttosto brevi; gli *studi in vitro* sono condotti su colture cellulari e permettono di ottenere informazioni sui meccanismi di azione della sostanza somministrata. Gli studi epidemiologici, invece, vengono eseguiti direttamente sull'uomo e si distinguono in studi di coorte e casi controllo. Negli *studi di coorte*, un gruppo di individui viene soggetto ad osservazione per un certo tempo allo scopo di valutare la probabilità di insorgenza di una determinata malattia negli esposti. Nei *casi controllo*, un gruppo di soggetti "casi" caratterizzati da una certa patologia viene messo a confronto con un altro gruppo di individui, simile al precedente ma privo della condizione patologica. Entrambe le tipologie di studi epidemiologici permettono di mettere in evidenza il nesso causale tra l'esposizione alle FAV e l'incidenza della malattia sui soggetti sottoposti allo studio, ma richiedono tempi molto lunghi e sono influenzati da numerose variabili. Vengono di seguito riportate le evidenze sperimentali e gli studi di mortalità fino ad oggi condotti per la valutazione della patogenicità delle fibre artificiali vetrose sull'organismo umano.

2.2.1 Evidenze sperimentali

In Tabella 4 sono riportati gli effetti dell'esposizione alle FAV sugli animali in funzione della tipologia di fibre somministrata.

Tabella 4 Rilevanze degli studi sperimentali (Linee Guida Regione Lombardia_Bonifica fabbricati in posa contenenti amianto)

Tipo Fibra	Effetto di esposizione a FAV su animale (roditori)	
	Vitro	Vivo
Filamento di vetro continuo		Fibrosi polmonare per instillazione tracheale (roditori)
Lana di vetro per isolamento		Mesoteliomi solo per alcuni tipi di lana per fibre instillate in cavità peritoneale
Fibre di vetro per impieghi speciali	E-glass	Incremento di tumori polmonari e mesoteliomi; ad alte dosi per instillazione intraperitoneale aumento di tumori peritoneali
	Fibre 475	Incremento di mesoteliomi; ad alte dosi per instillazione intraperitoneale aumento di tumore peritoneale
Lana di roccia	Infiammazione cronica, fibrosi e aumentata proliferazione cellulare a livello polmonare e mesotelioma; interferenza con DNA, RNA e proteine; probabile attivazione di protoncogeni	Ad alte dosi per instillazione intraperitoneale aumento dei mesoteliomi
Lana di scoria		Ad alte dosi per instillazione intraperitoneale aumento dei mesoteliomi
Lane di nuova concezione		Ad alte dosi per instillazione intraperitoneale aumento di neoplasie (ratto)
FCR	Fibre 1,2,3	Effetti fibrotici e neoplastici; cancerogenesi evidenziata per somministrazione intrapleurica, peritoneale, trachelae
Fibre policristalline	Potenziale citotossico, elevata biopersistenza	

Si può notare come gli studi in vitro evidenzino l'insorgenza di infiammazione cronica, fibrosi e aumento della proliferazione cellulare a livello polmonare e mesoteliale per tutte le categorie di fibre sopra elencate ad eccezione delle fibre policristalline. L'incidenza di tali effetti patologici è maggiore nelle fibre più lunghe e quindi più biopersistenti. Inoltre i dati sperimentali indicano che generalmente le fibre solubili sono meno patogene di quelle persistenti e che i loro effetti "sono in qualche misura reversibili" (NIOSH,2006). L'interferenza diretta ed indiretta con le macromolecole del DNA, RNA e le proteine è stata osservata in particolare per le FCR e potrebbe provocare l'attivazione di proto-oncogeni ovvero causare delle alterazioni genetiche. Per quanto concerne le fibre policristalline gli studi in vitro hanno riscontrato un potenziale citotossico e un'elevata biopersistenza.

Gli studi in vivo sui roditori sono stati condotti attraverso diverse modalità di somministrazione (inalazione, instillazione intratracheale o iniezione intracavitaria). Per la valutazione della tossicità delle fibre nei confronti dell'uomo, l'esposizione inalatoria risulta la più adeguata in quanto mima in modo realistico le condizioni di esposizione umana. Nonostante ciò, permangono i limiti legati alla differente configurazione anatomica e fisiologica dell'apparato respiratorio tra l'animale e l'uomo, all'insorgenza di patologie specifiche sia negli animali trattati che nei gruppi di controllo, alla differente sensibilità e all'impossibilità di descrivere le evoluzioni a livello cellulare e/o molecolare. Oltre alla valutazione della tossicità delle FAV, sono stati condotti studi a lungo termine sugli animali per determinare gli effetti cancerogeni sull'uomo. Bisogna però tenere in considerazione che in molti degli studi effettuati le fibre somministrate non sono state sottoposte a caratterizzazione fisica e chimica e che non vi è comunque un generale accordo su quale sia la via di somministrazione più idonea alla valutazione delle conseguenze tumorali.

Gli effetti relativi agli studi in vivo e riportati in Tabella 4 variano in funzione del tipo di fibra. Per le *fibre a filamento continuo* si osserva l'insorgenza di fibrosi polmonare per instillazione tracheale, mentre l'instillazione intraperitoneale di fibre di diametro relativamente largo ($>3\mu\text{m}$) non genera alcun effetto neoplastico. La formazione di mesoteliomi legata alla somministrazione di *lana di vetro per isolamento* è imputabile solo ad alcuni tipi di lana e avviene solo nel caso in cui queste ultime vengano instillate direttamente nella cavità intraperitoneale ad alte dosi (>106 fibre). Negli animali esposti *alle fibre di vetro per scopi speciali* si osserva un incremento di mesoteliomi e/o tumori polmonari e anche tumori peritoneali nel caso di instillazione peritoneale di alte dosi di fibre. Anche per l'esposizione alle *lane di roccia e di scoria*, l'instillazione intraperitoneale ad elevate dosi di fibre più biopersistenti induce un significativo incremento della comparsa di mesoteliomi. Solo in alcuni tipi di *lane di nuova concezione* si evidenzia un rischio significativo di neoplasia. Infine per quanto concerne le FCR gli studi inalazione cronica indicano la capacità di tali fibre di indurre tumore polmonare e mesotelioma pleurico in particolari roditori testati.

2.2.2 Evidenze epidemiologiche

Numerosi studi epidemiologici, soprattutto di coorte, sono stati svolti sia negli Stati Uniti che in Europa in seguito alla larga diffusione delle MMVF come materiali sostitutivi dell'amianto. Tutto ciò che si dirà in merito è reperibile nel volume monografico n.81 dello IARC del 2002 "Man-Made Vitreous Fibres" e nel documento "Criteria for a recommended

Standard – Occupational Exposure to Refractory Ceramic Fibres” pubblicato dal National Institute Of Occupational Safety and Health (NIOSH) nel 2006.

Studi di mortalità

Sulla base delle evidenze sperimentali sopra elencate sono stati attuati diversi studi epidemiologici nei confronti di gruppi di lavoratori addetti alla produzione di FAV. In particolare si citano due grandi coorti di esposti a lana di vetro, una negli Stati Uniti costituita da oltre 16000 addetti alla produzione di lana di vetro e lana di roccia di scoria in 17 stabilimenti (Enterline 1983, 1987) e una in Europa composta da circa 25000 lavoratori impiegati in 13 impianti produttivi (Saracci 1984; Simonato et al., 1987). L’IARC, nella monografia del 1988, analizzando i risultati degli studi condotti sulle due coorti era giunta alla conclusione che non vi era un’adeguata evidenza di cancerogenicità sull’uomo per la lana di vetro mentre, classificava le lane minerali, le FCR e le microfibre di vetro come possibili cancerogeni per l’uomo (gruppo 2B).

In particolare, per la coorte statunitense era stato rilevato un eccesso di mortalità per cancro polmonare senza, tuttavia, un importante effetto dose-risposta e una significativa correlazione né con la durata di esposizione né con il tempo di latenza. Nella coorte europea vi era, invece, una correlazione tra eccesso di mortalità per tumore polmonare negli esposti alla lana di roccia e scoria e il tempo trascorso dalla prima esposizione, ma non con la durata di esposizione. Studi caso-controllo effettuati all’interno delle due coorti per determinare eventuali differenze tra soggetti avvezzi al fumo ed esposti ad altri fattori di rischio occupazionale e quelli non, non hanno rilevato eccessi significativi di tumori polmonari (Marsh et al. 2001, Stone et al. 2001; Gardner et al.,1988; Kjaerheim et L.,2002). Inoltre anche qui, come negli studi di coorte, non sono state estrapolate correlazioni con la durata di esposizione e il tempo di latenza. In più, tra i diversi tipi di produzione non sono state osservate divergenze significative.

I successivi follow-up degli studi di coorte e di caso-controllo, diversamente da quanto affermato in precedenza, hanno evidenziato per le lane di vetro, roccia e scoria un’insufficiente certezza di cancerogenicità spostandone la classificazione dal gruppo 2B al gruppo 3(non classificabile come cancerogeno per l’uomo) (IARC,2002). Le fibre di vetro a filamento continuo rimangono nella categoria 3, come già affermato nella monografia del 1988, mentre le FCR e le fibre di vetro per scopi speciali vengono classificate come possibili cancerogeni per l’uomo (2B).

A seguito della pubblicazione delle monografia IARC del 2002, un’analisi statistica (meta-analisi) condotta sui risultati di 16 studi epidemiologici ha calcolato un rischio relativo complessivo di tumore polmonare pari a 1.21 tra gli esposti alle lane di vetro e roccia, con valori leggermente più elevati per gli addetti alla produzione rispetto agli utilizzatori finali. Il basso rischio osservato tra gli utilizzatori di FAV insieme all’assenza di una relazione dose-risposta ha portato gli autori ad affermare che la relazione tra incidenza di tumori ed esposizione a FAV non è di tipo causale ma è dovuta al confondimento da parte del fumo di sigaretta e di altre esposizioni occupazionali.

Per quanto concerne le FCR, classificate come possibili cancerogene per l'uomo dall'IARC, la World Health Organization ha stimato che "l'esposizione non occupazionale della popolazione generale per tutta la vita ad esse ad un livello pari a 1f/l, provocherebbe un incremento di tumore polmonare pari ad 1 caso per milioni di abitanti".

Studi degli effetti non tumorali sull'uomo

Il contatto diretto o indiretto con le FAV durante le fasi di produzione, installazione e stress meccanico (taglio, macinatura, segatura, schiacciamento, pressatura) può generare i seguenti effetti non tumorali.

- Irritazione: il contatto con le fibre più spesse ($d > 4-5 \mu\text{m}$) genera irritazione cutanea che è l'effetto più comune associato alla manipolazione di FAV. Essa tende ad aumentare all'aumentare delle dimensioni delle fibre e generalmente scompare in seguito alla cessazione dell'esposizione. Nei lavoratori esposti a concentrazioni di FCR $> 0.2 \text{ ff/cm}^3$ sono stati riscontrati sintomi quali irritazione oculare, ostruzione nasale e tosse secca. Relativamente alle patologie cutanee allergiche attribuite agli additivi utilizzati per la lavorazione delle FAV non vi sono certezze a causa dell'esiguità degli studi disponibili.
- Effetti sull'apparato respiratorio: sono valutati mediante test di funzionalità respiratoria e somministrazione di questionari per le broncopatie (malattie croniche) o studi radiografici per l'individuazione di pneumoconiosi (reazioni fibrose croniche polmonari). L'insorgenza di patologie non maligne a carico dell'apparato respiratorio interessa in maniera sporadica soltanto i soggetti fumatori. In quest'ultimi possono verificarsi alterazioni anatomopatologiche del parenchima polmonare, irritazioni delle vie respiratorie superiori senza però compromissioni di funzionalità del sistema e ostruzioni bronchiali.
- Effetti delle FCR: esiste per questa tipologia di fibre una stretta correlazione tra la loro persistenza nella struttura polmonare e l'insorgenza di fibrosi polmonare. Quest'ultima viene innescata da processi infiammatori cronici che causano la comparsa di placche pleuriche e comportano una riduzione dell'efficienza polmonare. Studi di coorte hanno dimostrato che l'esposizione a FCR in concentrazioni maggiori di 0.2 f/cm^3 riduce la capacità respiratoria sia nei fumatori che negli ex fumatori e può influire lievemente anche sull'insorgenza di bronchite cronica. Inoltre il National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) ha riportato che il contatto con FCR può generare disturbi quali affanno, dispnea e ostruzione nasale. Quanto detto deve tenere conto dell'incertezza legata alle possibili pregresse esposizioni ad altri fattori di rischio non sempre adeguatamente considerati.
- Altri effetti: lo studio di coorte negli Stati Uniti effettuato da Marsh nel 1990 aveva rilevato un modesto incremento dell'incidenza di nefrite e nefrosi fra i lavoratori esposti a lana di vetro, roccia e scoria. Due studi successivi, tuttavia, non hanno confermato quanto prima constatato (Chiazze 1999; Marsh 2001).

Quanto detto sugli studi epidemiologici per valutare l'effetto di esposizione a FAV sull'uomo è riepilogato in Tabella 5. In Tabella 6 invece sono riportate le evidenze più significative per esposizione a FAV considerando la totalità degli studi svolti in materiali, studi in vitro, studi in vivo, studi di coorte e studi casi-controllo.

Tabella 5 Rilevanze epidemiologiche (Linee Guida Regione Lombardia_Bonifica fabbricati in posa contenenti amianto)

Tipo Fibra	Effetto di esposizione a FAV sull'uomo			
	Produzione	Posa nuova	Ex esposti	Bonifica
Filamento di vetro continuo				
Lana di vetro per isolamento			Effetti irritativi su cute e mucose, inadeguata evidenza di cancerogenicità nell'uomo (IARC 3)	
Fibre di vetro per impieghi speciali	E-glass Fibre 475			
Lana di roccia			Effetti irritativi su cute e mucose, inadeguata evidenza di cancerogenicità nell'uomo (IARC 3)	
Lana di scoria	No effetti (N.B.: considerare i fattori di confondimento quali fumo ed ex o co-esposizione ad amianto)	No effetti (N.B.: considerare i fattori di confondimento quali fumo ed ex o co-esposizione ad amianto)	Inadeguata evidenza di cancerogenicità nell'uomo (IARC 3)	Dati non disponibili (studi ancora non effettuati)
Lane di nuova concezione	Fibre H			
FCR	Fibre 1,2,3		Effetto sinergico con fumo in < PFR; ostruzione nasale, tosse secca; aumento di mortalità per: pneumoconiosi, affezioni respiratorie, tumori peritoneo ed apparato digerente; potenziale fibrogenicità; potenziali cancerogeni per l'uomo	
Fibre policristalline			Potenziali cancerogeni per l'uomo (IARC 2B)	

Tabella 6 Effetti più significativi per esposizione a FAV (Monografia IARC, 2002)

	Fibre di vetro	Lana di roccia e scoria	Fibre ceramiche refrattarie
Neoplasie polmonari e mesoteliomi	Evidenza inadeguata nell'uomo, limitata nell'animale	Evidenza inadeguata nell'uomo, limitata nell'animale	Evidenza inadeguata nell'uomo, accertata nell'animale
Placche pleuriche	No	No	Si
Interstiziopatie	No	No	Possibile nell'uomo accertata nell'animale
Disturbi respiratori	Si	Si	Si
Alterazione funzione respiratori	Si / No	Si / No	Si
Irritazioni cutanee e mucose	Si sensibilizzazione da additivi	Si sensibilizzazione da additivi	Si

In Tabella 6 sono riportati gli effetti più significativi studiati, sia sugli animali che sull'uomo, per esposizione a fibre artificiali vetrose.

Si può osservare come l'insorgenza di tumori risulti accertata solo nel caso di FCR e solamente in studi condotti sugli animali, in tutte le altre categorie, oltre a non essere presenti evidenze adeguate nell'uomo, risultano limitati anche i casi di neoplasie polmonari e mesoteliomi riscontrati negli animali. Per quanto detto, dal punto di vista normativo, soltanto le FCR vengono considerate sostanze cancerogene di categoria 2B.

Inoltre, le FCR, a differenza delle fibre di vetro e della lana di roccia e scoria possono causare la formazione di placche pleuriche e di interstiziopatie che risultano accertate esclusivamente a livello dell'organismo animale. Disturbi respiratori e irritazioni cutanee e delle mucose sono invece tipici di tutte le categorie di FAV.

Per quanto riguarda l'alterazione delle funzioni respiratorie non vi sono dubbi per l'esposizione a FCR, ma gli studi condotti sulle fibre di vetro e le lane di roccia e scoria conducono a risultati controversi.

3. Esposizione alle FAV

Definite le caratteristiche tossicologiche e gli effetti che le FAV possono generare sulla salute degli esposti (capitolo 2), vengono di seguito descritte le condizioni ambientali in cui è stato riscontrato un maggior grado di contatto tra le diverse tipologie di fibre e gli individui e i valori delle concentrazioni registrati nei diversi studi condotti nel corso degli anni.

3.1 Esposizione negli ambienti di lavoro

Il grado di esposizione alle FAV durante le fasi di produzione, lavorazione, installazione e uso finale è stato oggetto di studio per molto tempo. Il database europeo CAREX (Kauppinen et al., 2000) stima che nell'UE, tra 1990 e il 1993, approssimativamente 930000 lavoratori sono stati esposti a lana di vetro e/o filamenti di vetro continuo e 62000 a fibre ceramiche refrattarie. Le situazioni in cui è possibile entrare in contatto con le FAV negli ambienti di lavoro sono le seguenti:

- “Durante la fase di produzione sia della fibra che del prodotto;
- Durante l’immagazzinamento, sia in stabilimento che presso rivenditori in cantiere;
- Durante il trasporto del prodotto;
- Durante le fasi di rifinitura del prodotto;
- Durante la rimozione, la bonifica e lo smaltimento dei manufatti in posa”.

E i settori maggiormente interessati all’esposizione a FAV sono l’edilizia (isolamento termoacustico), l’industria (isolamento impianti di processo, settore del caldo e del freddo) e i trasporti (isolamento termoacustico).

Per quanto riguarda l’esposizione alla particolare categoria delle FCR i settori maggiormente coinvolti sono quelli della lavorazione della ceramica (forni), del trattamento primario dei metalli, della fonderia, dell’industria petrolchimica e di altri processi chimici. In questo caso è una “possibile esposizione lavorativa a materiale classificato come 2B”.

3.1.1 Esposizione negli stabilimenti di produzione

Gli stabilimenti di produzione sono, indubbiamente, i luoghi di lavoro in cui vi è un maggior grado di esposizione degli individui alle FAV. In particolare, tutti i comparti produttivi (oltre a quelli specificatamente destinati alla produzione di Fibre Artificiali Vetrose), gli insediamenti o le strutture in cui si prevedono le seguenti operazioni:

- “la cottura o l’essiccamento di materiali;
- la produzione di energia elettrica mediante lo sviluppo di calore;
- l’isolamento acustico/termico di ambienti, impianti o macchinari”;

sono da considerarsi ambienti in cui è prevedibile una significativa esposizione a carico dei lavoratori.

Molteplici studi sono stati condotti in merito a partire dalla fine degli anni '60, sia in America che in Europa. I risultati ottenuti, e reperibili nella pubblicazione “IARC Monographs volume 81”, permettono di cogliere l’entità del problema e di individuare i settori e le operazioni che necessitano di particolari misure di prevenzione in ambito di sicurezza occupazionale.

Inizialmente la valutazione delle concentrazioni delle FAV si focalizzava soltanto sulla differente tipologia del materiale finale di produzione ovvero lana isolante, filamenti di vetro continuo e FCR. Con il passare degli anni, tuttavia, le analisi si estesero anche alle specifiche operazioni di un processo produttivo e alle mansioni dei lavoratori coinvolti in ognuna di esse.

A tal proposito La North American Insulation Manufacturers Association (NAIMA), un'associazione di produttori di fibre di vetro e lana di roccia e scoria negli USA, ha recentemente pubblicato un ampio database di concentrazione di fibre aerodisperse misurate durante le operazioni di produzione e installazione di materiale isolante nel periodo tra il 1984 e il 2000 (Marchant et al., 2001).

Tabella 7 Esposizione alla lana di vetro in base alla tipologia di prodotto (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Tipologia di prodotto	Esposizione alla lana di vetro (f/cm³)
Prodotti per il trattamento dell'aria	0.01-0.13
Isolamento aereo	0.01-2.29
Isolamento di apparecchi	0.01-1.30
Isolamento automobilistico	0.01-0.18
Mezzi di separazione e filtrazione	0.01-4.63
Soffiaggio lana con legante	0.01-0.02
Soffiaggio lana senza legante	0.01-0.49
Schede al alta densità	0.01-0.09
Isolamento tubazioni	0.01-0.70
Coperture isolanti	0.01-0.97
Altro	0.01-2.30

Tabella 8 Esposizione alla lana di roccia e scoria in base alla tipologia di prodotto e all'installazione (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Tipologia di prodotto	Esposizione alla lana di roccia e scoria (f/cm³)
Produzione	
Pannelli/piastrelle per soffitti	0.01-1.41
Altre produzioni	0.01-0.15
Installazione	
Pannelli/piastrelle per soffitti	0.02-0.82
Spry antiincendio	0.02-0.42
Coperture isolanti	0.04-0.16
Altre installazioni	0.02-0.4

Dai dati reperibili nelle Tabelle 7-8 si nota che la concentrazione di fibre aerodisperse misurate durante la produzione di lana di roccia, vetro e scoria è generalmente inferiore al limite di esposizione TWA consentito (1f/cm³), tranne nelle aree in cui si producono fibre di piccolo di diametro ($d < 1\mu\text{m}$)(es. produzione di isolamento per aerei, mezzi di separazione e filtrazione e pannelli/piastrelle per soffitti).

Per quanto riguarda la variazione della concentrazione delle fibre nelle diverse operazioni del processo produttivo (Tabella 9 e Tabella 10), si osserva che nelle aree di produzione di base si registrano valori più bassi rispetto alle aree di vera e propria realizzazione del prodotto finale (es formatura), specialmente quando sono coinvolte operazioni meccaniche per la trasformazione del materiale. Non vi sono sostanziali differenze tra la modalità di produzione in serie e in continuo della lana di roccia ma si è visto che una variazione nel processo produttivo come l'aggiunta di olio, che non veniva effettuata negli anni '40, porta ad una riduzione da 3 a 9 volte della concentrazione delle fibre aerodisperse in diverse situazioni (Cherry et al. 1987).

Tabella 9 Esposizione alla lana di vetro in base alla tipologia di lavoro (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Descrizione del lavoro	Esposizione alla lana di vetro (f/cm³)
Pressa per balle/compattatore	0.01-0.25
Miscelatore batch/legante	0.01-1.30
Taglio/stampo a caldo	0.01-0.88
Formatura	0.01-2.30
Lavoratore generale/manutenzione	0.01-2.29
Imballaggio	0.01-4.63
Controllo qualità/ricerca	0.01-1.20
Cucitura/laminazione/assemblaggio	0.01-0.62
Spedizione/recezione	0.01-0.06
Altro	0.01-0.66

Tabella 10 Esposizione alla lana di roccia e scoria in alla tipologia di lavoro (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Descrizione del lavoro	Esposizione alla lana di roccia e scoria (f/cm³)
Produzione	
Vigilanza	0.01-0.40
Formatura	0.01-1.41
Manutenzione	0.01-0.79
Imballaggio	0.01-1.00
Controllo qualità	0.01-0.80
Spedizione/recezione	0.01-0.57
Altre produzioni	0.01-0.42
Installazione	
Installatori	0.02-0.82
Altre installazioni	0.02-0.40

In Europa, il grado di esposizione alle FAV è stato valutato anche suddividendo la forza lavoro di uno stabilimento in gruppi occupazionali in base ai livelli di esposizione misurati e le aree di lavoro coinvolte. Lo studio è stato effettuato dagli scienziati dell'Institute of Occupational Medicine di Edimburgo (Ottery et al., 1984). All'interno di ogni gruppo sono stati selezionati casualmente dei membri da sottoporre ad un

campionamento di tipo personale. Sono stati raccolti un totale di 1078 campioni per il conteggio delle fibre respirabili negli stabilimenti di lana di roccia e vetro, generalmente per un periodo di 7-8 ore.

Tabella 11 Concentrazione totale di polvere e fibre respirabili durante la produzione di lana di isolamento in base ai gruppi occupazionali (Monografia IARC 2002, Volume 81

Gruppi occupazionali	Media polveri totali (mg/m ³)		Concentrazione media fibre respirabili (f/cm ³)	
	Lana di roccia	Lana di vetro	Lana di roccia	Lana di vetro
Addetti alla produzione	0.8	0.7	0.15	0.14
Addetti alla manutenzione	1.1	4.4	0.20	0.23
Addetti alle pulizie	2.9	0.2	0.27	0.15
Media per tutti gli addetti	1.4	1.9	0.20	0.18
Range totale	0.1-32	0.1-410	0.01-2.6	0.01-1.8

I risultati riportati in Tabella 11 evidenziano una concentrazione media di fibre respirabili lievemente maggiore per gli addetti alla produzione di lana di roccia piuttosto che per gli addetti alla produzione di lana di vetro. Inoltre i lavoratori impegnati nel processo produttivo sono esposti a concentrazioni minori rispetto a quelli che si occupano di manutenzioni e pulizie. Infine si nota anche che negli impianti di produzione di fibre a scopo speciale i lavoratori sono soggetti a livelli di esposizione maggiore rispetto ai normali impianti di produzione di lana di vetro e roccia. Ciò è dovuto all'assenza di oli e leganti per ridurre le polveri nel processo di produzione delle fibre a scopo speciale e anche alla movimentazione manuale del prodotto Tabella 12.

Tabella 12 Concentrazione totale di polveri e fibre respirabili durante la produzione di FAV per scopi speciali in base ai gruppi occupazionali (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Gruppi occupazionali	Media polveri totali (mg/m ³)		Concentrazione media fibre respirabili (f/cm ³)	
	Lana di roccia	Lana di vetro	Lana di roccia	Lana di vetro
Addetti alla produzione	2.0	0.6	1.4	0.62
Addetti alla manutenzione	-	0.4	-	0.20
Addetti alle pulizie	-	0.4	-	0.16
Media per tutti gli addetti	2.0	1.0	1.4	0.47
Range totale	0.5-2.0	0.1-1.4	0.45-19	0.08-2.4

Le Fibre Ceramiche Refrattarie, in quanto classificate cancerogene di categoria 1B, necessitano di un'indagine più approfondita a causa della loro pericolosità. Monitoraggi sui livelli di esposizione a FCR sono stati effettuati, in America e in Europa ma anche in Paesi più lontani come il Giappone e l'Australia. Negli Stati Uniti, nel 1990, lo sviluppo di un programma unificato PSP (Product Stewardship Program) da parte dell'associazione industriale del settore, la Coalizione Fibre Ceramiche Refrattarie, e la firma di un accordo di consenso volontario con la US Enviromental Protection Agency (1993), ha portato maggiore conformità ai metodi di campionamento, conteggio e

analisi delle FCR. I dati raccolti in questo programma e riportati in Tabella 13 (Maxim et al., 1994,1997,1999,2000) mostrano un'ampia variabilità dell'esposizione alle FCR da una categoria di lavoro funzionale ad un'altra. Molte delle TWA registrate durante la produzione e le operazioni di trasformazione risultano inferiori al limite di esposizione raccomandato stabilito dall'Industria statunitense di 0.5 f/cm³. Valori più alti di tale limite sono però raggiunti durante le fasi di finitura e rimozione del prodotto (Maxim et al.,1997). È stato inoltre osservato che, la media delle concentrazioni di fibre ceramiche refrattarie nell'aria durante le fasi di produzione, lavorazione e trasformazione è diminuita da 1,2 f/cm³ nel 1990 a meno di 0,4 f/cm³ nel 2000 (Maxim et al., 2000a).

Tabella 13 Concentrazione delle FCR durante la produzione, lavorazione e l'uso negli USA (1993-96) (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Categoria di lavoro funzionale	Concentrazione fibre (f/cm ³)		
	Numero campioni	Range	Media
Montaggio	418	0.005-2.2	0.29
Ausiliario	305	0.002-2.7	0.15
Produzione di fibre	250	0.009-1.9	0.22
Finitura	581	0.009-30	0.87
installazione	288	0.003-2.5	0.41
Miscelazione e formatura	417	0.007-4.1	0.31
Altro	340	0.003-6.4	0.20
Rimozione	108	0.027-5.4	1.2
Totalità gruppi	2707	0.002-30	0.43

Analogamente alla CFCR, anche in Europa verso la metà degli anni '80, i produttori di FCR e dei prodotti in FCR noti come l'European Ceramic Fibre Industries Association (ECFIA), hanno sviluppato un programma di amministrazione del prodotto, designato Control and Reduce Exposure (CARE), per monitorare e controllare le fibre aerodisperse associate ai loro prodotti. I dati raccolti nel programma sono sostanzialmente simili a quelli ottenuti per le strutture di produzione e di uso delle FCR negli Stati Uniti. Così come nella PSP, le TWA per le FCR variano ampiamente da una categoria funzionale ad un'altra, sia all'interno di uno stesso impianto che all'interno di impianti differenti. Secondo le analisi dei dati circa il 50% delle TWA misurate sul posto di lavoro sono inferiori a 0,25 f/cm³, il 71% sono inferiori a 0.5 f/cm³, l'84% sono inferiori a 1f/cm³ e il 94% lo sono a 2 f/cm³ (Maxim et al., 1998).

3.1.2 Esposizione dei lavoratori durante l'installazione e la rimozione dei prodotti isolanti in Fibre Artificiali Vetrose

L'esposizione professionale alle Fibre Artificiali Vetrose, oltre che negli stabilimenti di produzione, può avvenire durante le fasi di installazione di materiali contenenti MMVF e di rimozione degli stessi quando sono ormai usurati. La maggior parte dei dati raccolti sono relativi alla fase di installazione nonostante i valori più alti di esposizione siano stati registrati per le operazioni di rimozione (Jacob et al., 1993; Maxim et al., 1997; Yeung & Rogers, 1996).

Tra i molteplici studi condotti viene riportato a titolo di esempio quello effettuato da Esmen et al. (1982) negli USA, durante l'installazione di diversi tipi di materiale isolante in edifici commerciali e residenziali e in due aerei. I risultati dell'indagine sono riportati in Tabella 14.

Tabella 14 Concentrazioni delle FAV durante la lavorazione finale e l'installazione di materiale isolante (Monografia IARC 2002, Volume 81)

Classificazione del prodotto e del lavoro	N° campioni	Concentrazione fibre		
		Media (f/cm ³)	Range (f/cm ³)	Media frazione respirabile
Installazione del soffitto acustico	12	0.003	0–0.006	0.55
Installazione di condotti				
Copertura tubazioni	31	0.06	0.007–0.38	0.82
Isolamento generale	8	0.05	0.025–0.14	0.71
Avvolgimento	11	0.06	0.03–0.15	0.77
Isolamento sottotetti				
Fibre di vetro				
Riparazione	6	0.31	0.07–0.93	0.91
Blower	16	1.8	0.67–4.8	0.44
Feeder	18	0.70	0.06–1.48	0.92
Lana di roccia e scoria				
Helper	9	0.53	0.04–2.03	0.71
Blower	23	4.2	0.50–14.8	0.48
Feeder	9	1.4	0.26–4.4	0.74
Installazione di isolamento per edifici	31	0.13	0.013–0.41	0.91
Isolamento di aerei				
Pianta A				
Sewer	16	0.44	0.11–1.05	0.98
Cutter	8	0.25	0.05–0.58	0.98
Cementer	9	0.30	0.18–0.58	0.94
Others	7	0.24	0.03–0.31	0.99
Plant B	8	0.18	0.05–0.26	0.96
Sewer				
Cutter	4	1.7	0.18–3.78	0.99
Cementer	1	0.12	–	0.93
Others	3	0.05	0.012–0.076	0.94
Condotti in filamenti di vetro				
Fabbricazione condotto	4	0.02	0.006–0.05	0.66
Sheet-metal worker	8	0.02	0.005–0.05	0.65
Installazione condotti	5	0.01	0.006–0.20	0.87

Si può notare che la concentrazione media a cui i lavoratori sono esposti ricade nell'intervallo di 0,003-0,13 f/cm³ per tutte le applicazioni, eccetto il soffiaggio dell'isolante termico nelle soffitte e le operazioni di isolamento degli aerei. Per quest'ultime, i valori medi registrati sono rispettivamente 1,8 -4,2 f/cm³ e 0.05-1.7 f/cm³. Le concentrazioni di fibre aerodisperse, rilevate durante la fase di installazione sono state considerate simili a quelle trovate negli stabilimenti di produzione, ad eccezione dell'operazione di soffiaggio della lana.

3.1.3 Esposizione edifici residenziali, commerciali e pubblici

Negli edifici residenziali, commerciali e pubblici l'esposizione alle fibre aerodisperse di MMVF può avvenire durante la fase di installazione, rimozione o manutenzione in seguito a danni fisici, degradazione dell'isolante o per il naturale rilascio delle fibre nel tempo.

Diversi studi, mediante l'utilizzo di varie tecnologie di campionamento e analisi, hanno valutato e riportato la natura e la grandezza di tale esposizione.

Alla fine degli anni '60, le preoccupazioni erano legate alla possibilità di erosione delle fibre di vetro nei sistemi di areazione e nei condotti di riscaldamento. Nel 1971 Cholak e Schafer testarono 6 diversi condotti di sistemi di ventilazione e trovarono alcune fibre di vetro sulla polvere sedimentata, ma nessun evidenza di erosione delle fibre.

Altri 13 sistemi di trasmissione dell'aria foderati con fibre di vetro, per valutare il loro contributo di fibre vetrose all'aria, furono analizzati da Balzer et al., 1971. Le concentrazioni medie di FAV registrate rilasciate nell'ambiente e nelle aree interne all'edificio erano estremamente basse (inferiori a 0,005 fibre / cm³).

In Europa sono stati condotti cinque studi in edifici selezionati caratterizzati da soffitti con pannelli acustici in FAV o spruzzati con FAV utilizzando PCOM con PLM come strumento analitico primario:

1. Rindel et al. (1987) hanno riferito che in uno studio in 24 scuole materne in Danimarca, tutti avevano concentrazioni di fibre respirabili di FAV inferiori a 0,001 f/cm³, ma il tempo di campionamento era solo di 1 ora.
2. Skov et al. (1989) hanno misurato le concentrazioni di fibre in 14 municipi danesi e hanno trovato fibre vetrose aerodisperse soltanto in uno di essi.
3. Gaudichet et al. (1989) hanno studiato 79 edifici contenenti vari tipologie di FAV e hanno rilevato concentrazioni di fibre respirabili in un range tra non rilevabile e 0,006 f/cm³.
4. Nielsen (1987) e Schneider et al. (1990) hanno riportato che le misure effettuate su 105 stanze caratterizzate da soffitti con pannelli acustici hanno fornito valori di concentrazione medie di FAV respirabili inferiori a 0,0001 f/cm³ e valori individuali da non rilevabili a 0,002 f/cm³.
5. Schneider (1986) ha riportato che nelle misurazioni effettuate in 16 scuole e un ufficio a Greater Copenhagen, i valori di concentrazione di fibre aerodisperse respirabili variavano da non rilevabili a 0,08 f/cm³.

Altri due studi sono stati effettuati per misurare la concentrazione di fibre aerodisperse prima, durante e dopo l'installazione dei prodotti contenenti MMVF nelle case, utilizzando il PCOM:

- Il primo studio è quello di Van der Wal et al. (1987) che ha effettuato misurazioni in otto case e ha osservato che la concentrazione media delle fibre appena prima dell'inizio dell'installazione dell'isolante era 0,012 (intervallo 0,001-0,3) f/cm³. Durante l'installazione, la concentrazione media di picco era 0,03 (intervallo 0,01-0,5)f/cm³. Le misurazioni effettuate il giorno successivo all'installazione nella medesima posizione hanno riportato che la concentrazione media era scesa a 0,004 (intervallo 0,001-0,01) f/cm³.
- Il secondo studio è stato quello effettuato da Jacob et al. (1992) in 74 case. È stata misurata la concentrazione di fibre aerodisperse prima, durante e dopo l'installazione di un isolamento con ovatta o lana sfusa. Prima e dopo il valore era i 0,0002 f/cm³ o meno, durante l'installazione invece il valore era di 0,04 f/cm³ per l'ovatta e variabile tra 0,30 e 0,80 f/cm³ per la lana sfusa. Gli autori hanno riferito che la notte successiva al completamento del lavoro di isolamento, la concentrazione di fibre aerodisperse era scesa al di sotto di quella misurata prima che il lavoro di isolamento iniziasse.

Jaffrey et al.(1990) hanno riportato le concentrazioni di FAV nell'aria in 11 abitazioni del Regno Unito durante e dopo la perturbazione dell'isolamento del sottotetto. Circa 250 campioni sono stati raccolti e analizzati dal TEM-EDXA e alcuni campioni aggiuntivi sono stati analizzati da PCOM. Le concentrazioni TWA, misurate in un periodo di 4h durante la perturbazione fisica dell'isolamento del solaio, variano fino a $0,03 \text{ f/cm}^3$. Le misurazioni personali all'esposizione a FAV durante questo periodo erano $0,2 \text{ f/cm}^3$. Tuttavia non è stata rilevata nessuna contaminazione dello spazio abitativo nonostante le porte di accesso ai loft siano rimaste aperte durante la fase di perturbazione e campionamento.

Tiesler e Draeger (1993) e Tiesler et al. (1993) hanno effettuato più 130 misure di concentrazione indoor di fibre aerodisperse in vari edifici. La maggior parte dei campioni sono stati prelevati negli uffici ma sono state analizzate anche alcune scuole, case private e laboratori. Gli edifici selezionati avevano sia una rivestimento invisibile che visibile (condizioni peggiori) di lana di scoria, roccia e vetro. Gli autori hanno concluso che le concentrazioni totali indoor di fibre inorganiche respirabili erano in media $0,0046 \text{ f/cm}^3$ e che variavano da un valore non rilevabile a $0,038 \text{ f/cm}^3$. Le fibre MMVF erano il 12,5% di tutte le fibre minerali inorganiche rilevate, in media $0,0006 \text{ f/cm}^3$ e che variavano nel range tra nessuna fibra rilevata e $0,0057 \text{ f/cm}^3$. Simultaneamente sono stati raccolti e analizzati 39 campioni in ambiente esterno. La concentrazione media di fibre respirabili inorganiche escluso l'amianto è risultata $0,00499 \text{ f/cm}^3$. Gli autori hanno concluso le concentrazioni di fibre indoor e outdoor hanno generalmente lo stesso ordine di grandezza.

Fischer (1993) ha rilevato i valori di concentrazione di fibre aerodisperse respirabili in 7 uffici, 1 scuola, 1 abitazione e un gruppo di 6 edifici (negozio, scuole, ufficio, scuole materne) in cui gli utenti si erano lamentati della possibile esposizione alla polvere di fibra dalle tavole del soffitto. Per garantire una stima prudente, le tavole del soffitto negli edifici selezionati erano in contatto diretto con l'aria indoor. Le concentrazioni di fibre inorganiche respirabili in media erano $0,0018 \text{ f/cm}^3$; le concentrazioni di quelle dei prodotti in FAV erano $0,0003 \text{ f/cm}^3$ o il 17% delle fibre inorganiche respirabili. La concentrazione delle fibre vetrose respirabili all'esterno era dello stesso ordine di grandezza.

Dodgson et al. (1987b) hanno misurato le concentrazioni di fibre aerodisperse in 10 case utilizzando il PCOM e SEM, prima, 24h dopo e 7 giorni dopo l'installazione o la perturbazione dell'isolamento in FAV dei loro solai. Le concentrazioni medie di MMVF misurate 24h dopo l'installazione dell'isolamento in case nuove non erano diverse dalle concentrazioni misurate prima dell'inizio dei lavori; le concentrazioni di fibre determinate col SEM variavano da $0,0001$ - $0,0003 \text{ f/cm}^3$. Carter et al. (1999) hanno riportato le concentrazioni di MMVF disperse nell'aria misurate in 51 edifici residenziali e commerciali in tutti gli Stati Uniti. Tutti i campioni sono stati analizzati da PCOM e 50 campioni selezionati casualmente sono stati analizzati da SEM-EDXA. La concentrazione media di tutte le fibre respirabili contate usando PCOM era $0,008 \text{ fibre / cm}^3$. 97% delle fibre respirabili identificate da SEM-EDXA erano di natura organica. Le concentrazioni di fibre inorganiche determinate da SEM-EDXA, che includevano MMVF, sono risultate inferiori a $0,0001 \text{ fibre / cm}^3$.

3.1.4 Impatto ambientale

Le FAV possono essere rilasciate nell'ambiente durante la loro produzione, installazione, erosione rimozione e/o smaltimento. Tuttavia sono pochi gli studi che hanno tentato di quantificare la concentrazione delle FAV presenti nell'aria ambiente, e quelli che sono stati condotti spesso hanno omesso la distinzione tra MMVF e fibre minerali o "altre fibre inorganiche" e di definire la dimensione e la composizione chimica della fibra. I pochi studi effettuati hanno comunque riportato dei valori di concentrazione a cui possiamo fare riferimento.

Spurny e Stöber (1981) hanno identificato fibre inorganiche in campioni di aria prelevati in una zona urbana non industriale e in un'area rurale pulita nell'ex Repubblica Federale Tedesca. Le concentrazioni totali di fibre variavano nel range 0,004-0,015 f/cm³. Anche Friedrichs et al. (1983), hanno pubblicato dei dati sul numero di fibre presenti nell'aria ambiente di campioni raccolti sempre nello stesso Paese durante il 1982. In questo caso le concentrazioni di FAV variavano da 0,00036 a 0,00249 f/cm³ ed erano più alte nei giorni feriali che nel fine settimana.

In Olanda, Lanting e Den Boeft (1983) hanno registrato una concentrazione di fondo uniforme delle fibre inorganiche non asbestiformi pari a 0,01 f/cm³ in tutti i siti di campionamento indagati, sia rurali che urbani.

Iburg et al. (1987) hanno rivisto i valori di concentrazione delle fibre nell'ambiente ottenute nell'ex Repubblica Federale della Germania e hanno segnalato che in prossimità di incroci urbani le concentrazioni variavano nel range di 0,0008-0,0020 f/cm³. Noack e Böckler-Klusemann (1993) hanno pubblicato risultati simili registrando valori di 0,00070-0,00325 f/cm³ per fibre inorganiche di lunghezza superiore a 5 µm (escluso gesso e amianto) in località urbane della Germania. Goldmann e Kruger (1989) hanno invece riportato concentrazioni pari a 0,00496-0,00589 f/cm³ in zone urbane non lavorative.

Anche Rödelberger et al. (1989) hanno pubblicato dati che indicano che le concentrazioni medie di fibre inorganiche con lunghezza $\geq 5\mu\text{m}$ disperse nell'aria, escluse amianto e gesso, hanno superato il valore di 0,001 fibre / cm³ nelle aree urbane e rurali della Germania, mentre Schnittger (1993) ha riportato che le concentrazioni di fibre inorganiche non asbestiformi nell'aria con diametri inferiori a 3µm nell'aria ambiente erano dell'ordine di 0,0022 fibre / cm³ in un'area urbana della Germania.

Tre studi condotti in Francia (Gaudichet et al., 1989), Germania (Höhr, 1985) e Stati Uniti (Balzer, 1976), in cui sono state misurate le concentrazioni di FAV nell'aria outdoor hanno registrato che le concentrazioni di fibre di vetro variavano da 2×10^{-6} f/cm³ in un'area rurale a 0,0017 f/cm³ in prossimità di una città. Inoltre esse rappresentavano una percentuale molto piccola delle fibre totali e del particolato totale sospeso nell'aria ambiente.

Schneider et al. (1996) hanno effettuato uno studio più recente sull'esposizione a fibre organiche e inorganiche respirabili durante lo svolgimento di attività quotidiane di alcuni individui. Sono stati monitorati quattro gruppi (scolari di periferia, pensionati rurali, impiegati e tassisti) contenenti cinque persone ciascuno, per valutare la loro esposizione alle fibre per 24h quattro volte in un periodo di un anno. Le dimensioni delle fibre sono state determinate con il SEM e la loro composizione elementare con l'EDXA. Per le fibre

inorganiche, escluse amianto e gesso, la concentrazione media geometrica rilevata era di circa $0,005 \text{ f/cm}^3$. La percentuale di fibre inorganiche che aveva una composizione elementare simile alle FAV era di circa un quarto o meno rispetto al totale.

4. Quadro normativo e linee guida sulle Fibre Artificiali Vetrose

4.1 Contesto mondiale

A livello mondiale l'impiego delle Fibre Artificiali Vetrose è regolato dal Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). È un sistema internazionale per la classificazione e l'etichettatura di sostanze e preparati pericolosi che si pone l'obiettivo di stabilire una base comune e coerente per il pericolo chimico evitando, così, problemi di “dialogo” tra paesi diversi (es Europa e USA). Esso tuttavia rappresenta solamente un sistema quadro che per acquisire validità giuridica deve essere recepito dai singoli stati nel diritto nazionale.

4.2 Contesto europeo

Il sistema GHS viene introdotto all'interno dell'Unione Europea in modo scaglionato con il cosiddetto “Regolamento CLP” (Classification, Labelling and Packaging) o Regolamento CE n. 1272/2008 del 16/12/2008. Entrato in vigore nel 2009, sostituisce la Direttiva 67/548/CE (sostanze pericolose), la Direttiva 1999/45/CE (preparati pericolosi) e il Titolo XI (inventario classificazione ed etichettatura) del Regolamento REACH e si pone l'obiettivo di tutelare dal rischio chimico lavoratori, consumatori e ambiente. Si applica a sostanze chimiche e miscele, nelle quali rientrano le FAV, senza limiti di quantità prodotte per anno.

La classificazione delle fibre artificiali vetrose viene riportata nell'Allegato VI di tale regolamento Figura 5.

LANE MINERALI ARTIFICIALI					
Numero d'indice	Nome	Conc. ossidi alcalini e alcalino-terrosi	Classificazione di pericolo secondo CLP	Etichettatura	Note
650-016-00-2	Lane minerali ad eccezione di quelle specificate in allegato VI al CLP	> 18% in peso	Canc. categoria 2 H351 (sospettato di provocare il cancro)	 Attenzione	A, Q, R
FIBRE CERAMICHE REFRATTARIE					
650-017-00-8	Fibre ceramiche refrattarie ad eccezione di quelle specificate in allegato VI al CLP	≤18% in peso	Canc. categoria 1 B H350i (può provocare il cancro per inalazione)	 Pericolo	A, R.
Legenda delle Note Nota A: Fatto salvo l'articolo 17, paragrafo 2, il nome della sostanza deve figurare sull'etichetta sotto una delle designazioni di cui alla parte 3. Nella parte 3 è talvolta utilizzata una descrizione generale del tipo «composti di ...» o «sali di ...». In tal caso il fornitore è tenuto a precisare sull'etichetta il nome esatto, tenendo conto di quanto indicato alla sezione 1.1.1.4. Nota R: La classificazione come cancerogeno non si applica alle fibre il cui diametro geometrico medio ponderato rispetto alla lunghezza, meno due errori geometrici standard, risulti superiore a 6µm. Nota Q: La classificazione come cancerogeno non si applica se è possibile dimostrare che la sostanza in questione rispetta una delle seguenti condizioni: – una prova di persistenza biologica a breve termine mediante inalazione ha mostrato che le fibre di lunghezza superiore a 20µm presentano un tempo di dimezzamento ponderato inferiore a 10 giorni, oppure – una prova di persistenza biologica a breve termine mediante instillazione intra tracheale ha mostrato che le fibre di lunghezza superiore a 20µm presentano un tempo di dimezzamento ponderato inferiore a 40 giorni, oppure – un'adeguata prova intraperitoneale non ha rivelato evidenza di un eccesso di cancerogenicità, oppure – una prova di inalazione appropriata a lungo termine ha dimostrato assenza di effetti patogeni significativi o alterazioni neoplastiche.					

Figura 5 Classificazione delle FAV secondo l'Allegato VI del CLP (Fibre Artificiali Vetrose: Linee guida per l'applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizione e le misure di prevenzione per la tutela della salute. Aggiornamento 2016)

In Figura 5 vi è una distinzione tra lane minerali e fibre ceramiche refrattarie. Per lane minerali si intendono fibre vetrose artificiali (silicati) caratterizzate da un'orientazione casuale e con un tenore di ossidi alcalini e alcalino-terrosi ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{BaO}$) superiore al 18% in peso; per fibre ceramiche refrattarie, invece, FAV che presentano un'orientazione casuale e un contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi pari o minore ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{BaO}$) al 18% in peso. Oltre al tenore di ossidi alcalini e alcalino terrosi, la classificazione viene effettuata in base alle dimensioni del diametro medio geometrico ponderato sulle lunghezze delle fibre (DLGS-2SE).

Le voci presenti nella Figura 5 sono state successivamente ampliate con il 9° Adeguamento al Progresso tecnico del Regolamento CLP a partire dal 1° Marzo 2018. Quelle aggiuntive sono riportate in Figura 6.

Numero d'indice	Nome	Classificazione di pericolo	Etichettatura	Note
014-046-00-4	microfibre di vetro E in composizioni rappresentative; [Fibre di alluminosilicato di calcio con orientamento casuale, con le seguenti composizioni rappresentative (% in peso): SiO ₂ 50,0-56,0%, Al ₂ O ₃ 13,0-16,0%, B ₂ O ₃ 5,8-10,0%, Na ₂ O <0,6%, K ₂ O <0,4%, CaO 15,0-24,0%, MgO <5,5%, Fe ₂ O ₃ <0,5%, F ₂ <1,0%. Metodo di fabbricazione: generalmente prodotte tramite attenuazione di fiamma e rotazione centrifuga. (Possono essere presenti bassi tenori di singoli elementi ulteriori; l'elenco dei metodi di fabbricazione non esclude l'innovazione).]	Canc. categoria 1 B H350i (può provocare il cancro per inalazione)	 Pericolo	A*
014-047-00-X	microfibre di vetro in composizioni rappresentative; [Fibre di alluminosilicato di calcio con orientamento casuale, con le seguenti composizioni (% in peso): SiO ₂ 55,0-60,0%, Al ₂ O ₃ 4,0-7,0%, B ₂ O ₃ 8,0-11,0%, ZrO ₂ 0,0-4,0%, Na ₂ O 9,5-13,5%, K ₂ O 0,0-4,0%, CaO 1,0-5,0%, MgO 0,0-2,0%, Fe ₂ O ₃ <0,2%, ZnO 2,0-5,0%, BaO 3,0-6,0%, F ₂ <1,0%. Metodo di fabbricazione: generalmente prodotte tramite attenuazione di fiamma e rotazione centrifuga. (Possono essere presenti bassi tenori di singoli elementi ulteriori; l'elenco dei metodi di fabbricazione non esclude l'innovazione).]	Canc. categoria 2 H351 (sospettato di provocare il cancro per inalazione)	 Attenzione	A*

Figura 6 Classificazione aggiornata delle FAV secondo l'Allegato VI del CLP (Fibre Artificiali Vetrose: Linee guida per l'applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizione e le misure di prevenzione per la tutela della salute. Aggiornamento 2016)

I suddetti paramenti vengono utilizzati anche per l'attribuzione delle caratteristiche di cancerogenicità del materiale.

Le FAV che presentano un DLG-2ES > 6µm non vengono classificate come cancerogene perché soddisfano i requisiti della nota R; se invece il DLG-2ES ≤ 6 µm vengono considerate cancerogene di categoria 1 B o di categoria 2, a seconda della loro percentuale di ossidi alcalini e alcalino-terrosi. In particolare se il tenore di ossidi alcalini e alcalino-terrosi ≤ 18% appartengono alla categoria 1B, se è invece il tenore è > 18% appartengono alla categoria 2.

Per le lane minerali con DLG-2ES ≤ 6µm e contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi > del 18% in peso, è applicabile una deroga dalla classificazione come cancerogeno se rispettano quanto previsto dalla nota Q.

L'applicazione della nota Q è facoltativa, di conseguenza qualora non vengano condotti test relativi alla biopersistenza, le lane minerali con DLG-2ES ≤ 6 µm e contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi > 18%, si classificano come cancerogeni di categoria 2. Le miscele contenenti FCR, classificate come cancerogene di categoria 1B, si classificano allo stesso modo se contengono tali fibre in concentrazioni pari o superiori a 0,1 % in massa; quelle contenenti lane minerali, classificate come cancerogene di categoria 1, si classificano allo stesso modo se contengono tali fibre in concentrazione pari o superiori a 1% in massa.

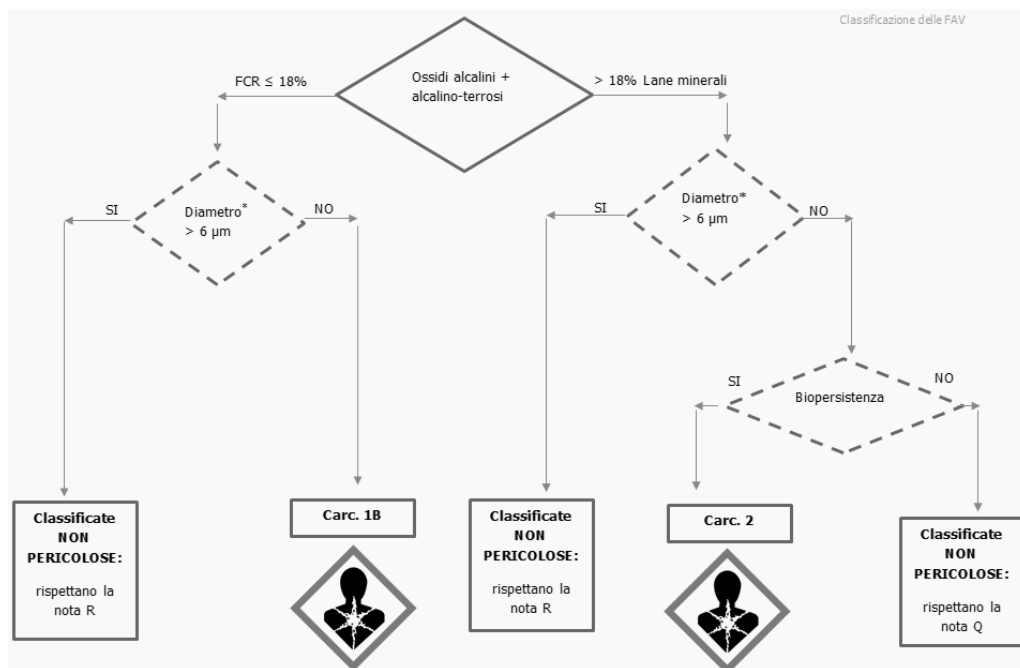


Figura 7 Applicazione dei criteri di cancerogenicità (Fibre Artificiali Vetrose: Linee guida per l'applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizione e le misure di prevenzione per la tutela della salute. Aggiornamento 2016)

Un ulteriore regolamento che disciplina le FAV a livello europeo è il regolamento **REACH** (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Nell'allegato XVII del medesimo, che comprende l'elenco di sostanze, preparati ed articoli pericolosi per i quali vigono restrizioni in materia di fabbricazione, immissione sui mercati e uso, sono presenti anche le restrizioni per fibre ceramiche in quanto classificate come cancerogene 1B se presenti in preparati (miscele) in concentrazioni superiori o pari al 0.1%.

Le fibre aluminosilicate RCF e zirconia aluminosilicate RCF sono due voci contenute nella lista delle "Substances Very High Concern" (SVHC), comprendente le sostanze candidate per l'inclusione in allegato XIV del REACH (elenco di sostanze soggette ad autorizzazione all'immissione al commercio).

Il REACH norma anche le Schede Dati Sicurezza (SDS) per sostanze e miscele pericolose da fornire agli utilizzatori professionali. Nel Titolo IV, in particolare, riporta gli obblighi per chi deve fornire le SDS e nell'Allegato II definisce le prescrizioni in materia di compilazione delle SDS.

4.3 Contesto nazionale

In Italia si fa riferimento al **D.lgs. 81/08** che regola la tutela della salute e della sicurezza degli individui nei luoghi di lavoro. L'esposizione a lane minerali artificiali, in conformità a quanto previsto dal Titolo IX " Sostanze Pericolose", ricade nel campo di applicazione del capo I "Protezione da agenti chimici", mentre l'esposizione a fibre ceramiche refrattarie, in quanto classificate come cancerogene 1B, ricade nel campo di applicazione del capo II "Protezione da agenti cancerogeni e mutageni".

“Ai sensi dell’articolo 223 del D.lgs. 81/08, nel caso di esposizione a lane minerali artificiali classificate come cancerogene di categoria 2, il datore di lavoro ha l’obbligo di effettuare la valutazione dei rischi e in esito alla stessa dovrà adottare le misure generali per la prevenzione dei rischi previste dall’articolo 224; mentre nel caso di esposizione a fibre ceramiche refrattarie il datore di lavoro è tenuto ad effettuare la valutazione del rischio ai sensi dell’articolo 236 e in esito alla stessa a prendere in considerazione, in primo luogo, la possibilità di riduzione o sostituzione del materiale, se tecnicamente possibile, in secondo luogo la possibilità dell’utilizzo in un sistema chiuso, e solo in ultima analisi la riduzione al minimo possibile del livello di esposizione (Art.235)”.

“In applicazione di quanto disposto dal capo II del Titolo IX, che prevede che ai fini della valutazione del rischio occorre tenere conto della via di assorbimento per penetrazione nell’organismo, in tutte le attività in cui vengono impiegati materiali classificati cancerogeni per inalazione, come nel caso delle fibre ceramiche refrattarie, bisognerebbe anche effettuare una valutazione del rischio preliminare attraverso una valutazione strumentale del livello di contaminazione delle fibre aerodisperse, in modo tale da orientare l’adozione di misure di prevenzione e protezione per i lavoratori, adattandole alla particolarità delle situazioni lavorative (Art. 236)”.

La qualità dell’aria negli ambienti di lavoro è normata dall’allegato XXXVIII del D.lgs. 81/08, in cui sono elencati gli agenti chimici per i quali la legislazione italiana stabilisce un valore limite di esposizione professionale e dall’allegato XLIII, in cui sono presenti i valori limite di esposizione per gli agenti cancerogeni.

Gli allegati sopracitati non prevedono tuttavia valori limite o indicazioni tecniche sulla valutazione dell’esposizione alle FAV, per cui, in assenza di limiti normati, il solo possibile riferimento risultano essere i valori limite di esposizione nei luoghi di lavoro di Agenzie Internazionali autorevoli, quali l’ACGIH, che pubblica annualmente i limiti soglia (TLV) per sostanze chimiche e agenti fisici.

La possibilità di fare riferimento ai valori TLV-TWA definiti dall’ACGIH viene sancita in maniera chiara anche all’interno della circolare n.4 del Ministero della Sanità 15/03/200.

Tabella 15 Valori limite di esposizione occupazionale definiti dall'ACGIH (Fibre Artificiali Vetrose: Linee guida per l'applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizione e le misure di prevenzione per la tutela della salute. Aggiornamento 2016)

Fibre di vetro artificiali	TLV-TWA	Effetti critici
FCR	0.2 f/cm3	Fibrosi polmonare
Lane di roccia	1 f/cm3	Funzionalità polmonare
Lane di scoria	1 f/cm3	
Lane di vetro	1 f/cm3	
Fibre di vetro a filamento continuo	1 f/cm3	Irritazione apparato respiratorio

“L’introduzione di un limite di esposizione professionale (OEL) pari a 0.3 per le FCR, come proposta di modifica della Direttiva sulla protezione dei lavoratori esposti ad agenti cancerogeni e mutageni (2004/37/CE), è in esame presso la Commissione Europea”.

Nell’art. 2 del D.lgs. 81/08 sono definite due fonti di grande rilevanza in ambito prevenzionistico per tutti gli operatori della salute e della sicurezza: le linee guida e le norme tecniche.

Le linee guida sono “atti di indirizzo e coordinamento per l’applicazione della normativa in materia di salute e sicurezza predisposti dai ministeri, dalle regioni, dall’ISPESL e dall’INAIL e approvati in sede di Conferenza Stato-Regioni”.

Per quanto concerne le FAV **“le linee guida per l’applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizione e le misure di prevenzione per la tutela della salute”** sono state approvate dalla Conferenza Stato/Regioni, su proposta del Ministero della Salute, nella seduta del 25 marzo 2015 ed aggiornate nella seduta del 10 novembre 2016. Il documento contiene tutte le informazioni pertinenti alle fibre vetrose artificiali: “l’identità e le proprietà, la classificazione di pericolo, i possibili effetti sulla salute, i valori limite di esposizione sia per i luoghi di lavoro che per gli ambienti indoor-residenziali, la gestione dei rifiuti costituiti da FAV e infine le indicazioni operative per un adeguato livello di prevenzione nella posa in opera e nello smaltimento di lane minerali e FCR”.

Il documento è stato aggiornato per recepire le novità introdotte dalle modifiche al Regolamento CLP e dal Regolamento n. 1357/2014 che ha mutato le regole per l’attribuzione del codice CER ai rifiuti.

L’individuazione del corretto codice (17.06.03*, rifiuto pericoloso, o 17.06.04, rifiuto non pericoloso), segue ora gli stessi criteri contenuti nel Regolamento CLP: se la fibra è conforme alla Nota Q o R, il rifiuto avrà codice CER 17.06.04 (rifiuto non pericoloso), altrimenti avrà codice CER 17.06.03* (rifiuto pericoloso).

A tal proposito, un’importante novità introdotta dalla nuove Linee Guida è la verifica analitica della Nota R dovrà, mentre la Nota Q dovrà essere verificata per via documentale, ritenendo sufficiente le informazioni contenute nelle schede sicurezza che accompagnano i prodotti in lana minerale.

Ciò significa che in fase di smaltimento rifiuti, le lane minerali non devono essere sottoposte ad alcuna ulteriore verifica: sono automaticamente riconosciute come rifiuti non pericolosi. Si evita così la realizzazione di ulteriori test che possono compromettere la sicurezza e la salute dei utenti e degli operatori.

Le nuove Linee Guida inoltre ribadiscono che per l’installazione e la rimozione di prodotti in FAV conformi alla Nota Q o R, è sufficiente l’attuazione delle condizioni di prudenza basilari che consistono in indumenti da lavoro, mascherina protettiva usa e getta, guanti e eventuali occhiali protettivi.

Maggiori misure di prevenzione sono invece necessarie per le FAV classificate come pericolose.

Le norme tecniche stabiliscono i criteri di progettazione, materiali, processi e metodi di costruzione e produzione. In particolare, in materia di FAV, definiscono il metodo di prova utilizzato ai fini della classificazione delle stesse, sia in base al diametro medio geometrico che al contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi. Tale metodo “deve essere conforme ai criteri di priorità raccomandati dalla normativa internazionale (ISO)”, ovvero:

- a. un metodo di riferimento ufficiale (europeo o nazionale) o in mancanza di questo
- b. un metodo definito da un ente di normazione internazionale, europeo o nazionale (ISO, CEN, UNI); o in mancanza di questo
- c. un metodo pubblicato da un'organizzazione tecnica rinomata, riconosciuta cioè a livello internazionale o nazionale (AOAC, EPA, ISS, ISPRA, ecc.);
- d. un metodo basato su conoscenze scientifiche validato da un laboratorio certificato e riconosciuto a livello internazionale.

“I laboratori che effettuano campionamenti e prove su materiali fibrosi devono tener conto delle norme UNI CEI EN ISO/IEC 17025, ISO 16000-7 e altre eventuali linee guida per garantire la qualità delle attività di campionamento e di prova”.

Vengono di seguito elencati i metodi attualmente disponibili definiti dalle norme tecniche:

Metodi per la determinazione degli ossidi alcalini e alcalino-terrosi

Non esistono allo stato attuale metodi ufficiali validati per la determinazione di tali parametri. Si fa riferimento a metodiche interne come quella basata sulla quantificazione strumentale dei metalli mediante spettrofotometria di emissione al plasma sviluppata dal Gruppo Interregionale Fibre o sulla microanalisi a raggi X di fluorescenza (EDS) installata sul microscopio elettronico a scansione messa a punto dal Centro di Microscopia Elettronica – ARPA Dipartimento di Milano.

Metodo per la misura della media geometrica dei diametri ponderata rispetto alla lunghezza

Per la determinazione del diametro medio geometrico ponderato si fa riferimento al Regolamento CE N. 761/2009 del 23 luglio 2009 che recepisce la metodica ECB/TM/1(00) e descrive un metodo analitico semplificato adeguato per questo tipo di misura. Il metodo detto anche “metodo europeo” prevede l'utilizzo della microscopia elettronica a scansione (SEM) con la misura di 300 diametri con ingrandimento 5000x.

Caratterizzazione delle FAV in campioni di massa

La presenza di Fibre Artificiali Vetrose in campioni di massa viene determinata attraverso analisi elementare degli elementi con SEM-EDXA. Nel caso in cui l'analisi qualitativa del materiale fibroso non sia sufficiente per una corretta classificazione del materiale bisognerà ricorrere alla determinazione di ossidi alcalini e alcalino-terrosi.

Determinazione delle concentrazioni di FAV aerodisperse

Le analisi di campioni d'aria, in coerenza con le linee guida WHO, vengono effettuate attraverso tecniche microscopiche (MOCF e SEM-EDXA). L'impiego di una o dell'altra tecnica deve essere valutata attentamente in funzione delle condizioni al contorno.

L'analisi al MOCF non permette l'individuazione di fibre con diametro $< 0,2 \mu\text{m}$ a causa del minore potere risolutivo e della minore profondità di campo. Inoltre non riesce a individuare la fibra in maniera univoca e ciò "può portare ad errori sistematici nello studio di campioni eterogenei", costituiti da materiali fibrosi di diversa natura, e/o caratterizzati da un basso tenore di fibre. Per tutti questi motivi, la microscopia MOCF risulta idonea per valutare la concentrazione di fibre in ambienti di lavoro per i quali si è certi della tipologia di fibre presenti; al contrario è assolutamente sconsigliata per l'analisi dei campioni di aria prelevati in ambienti outdoor.

La microscopia elettronica a scansione (SEM), con le sue potenzialità, riesce a superare tutti i limiti della microscopia ottica a contrasto di fase e quindi può essere applicata dove quest'ultima risulta inadeguata.

5. Metodologie per la classificazione delle FAV

5.1 Obiettivi dello studio

Lo studio di seguito riportato, nasce dalla necessità di determinare il livello di esposizione del Politecnico di Torino alle Fibre Artificiali vetrose, parametro fondamentale per la redazione del Documento di Valutazione dei Rischi e per la determinazione di eventuali interventi di messa in sicurezza o bonifica del sito.

Premesso che il quadro normativo vigente in materia di FAV, dettagliatamente descritto nel Capitolo 4, definisce chiaramente i criteri di classificazione di cancerogenicità del materiale in funzione del diametro medio geometrico pesato sulla lunghezza delle fibre e del contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi, ma non fornisce indicazioni univoche circa le procedure operative per la determinazione di tale diametro, l'elaborato in questione si pone l'obiettivo di valutare l'efficacia di un metodo alternativo, che prevede l'utilizzo della microscopia ottica in contrasto di fase, da contrapporre a quello della microscopia elettronica proposta nell'Allegato II, A.22 del Regolamento CE N. 761/2009 del 23 luglio 2009. Si vuole, dunque, verificare la possibilità di classificare le FAV con una tecnica più diffusa, meno costosa e più spedita rispetto al SEM.

5.2 Materiali e strumenti

Caratterizzazione dei campioni

Sono stati analizzati 5 campioni prelevati dalla zona metro (insieme dei corridoi sotterranei) dell'ateneo e denominati campioni 33, 29, 22, 10 e 62. Per ognuno di essi, sono state scattate foto e valutate le dimensioni mediante l'ausilio di una scala graduata di risoluzione millimetrica. Successivamente per ottenere una visione più dettagliata della struttura del materiale, è stata svolta un'analisi stereoscopica che ha permesso di mettere a fuoco le singole fibre di ogni campione evidenziandone forma, colore, lunghezza e distribuzione. Date le ipotesi circa la pericolosità del materiale oggetto di studio, tutte le operazioni di movimentazione sono state svolte sotto cappa. La determinazione della composizione chimica per ogni campione è stata effettuata mediante spettrofotometria XRF. Tale tecnica, non distruttiva, permette di conoscere la composizione elementare del campione in esame mediante lo studio della radiazione di fluorescenza X, che viene emessa dagli atomi in seguito ad eccitazione indotta da irradiazione di raggi gamma e X ad alta energia sul materiale. Vengono di seguito riportate le caratterizzazioni effettuate per singolo campione.

- Campione 33

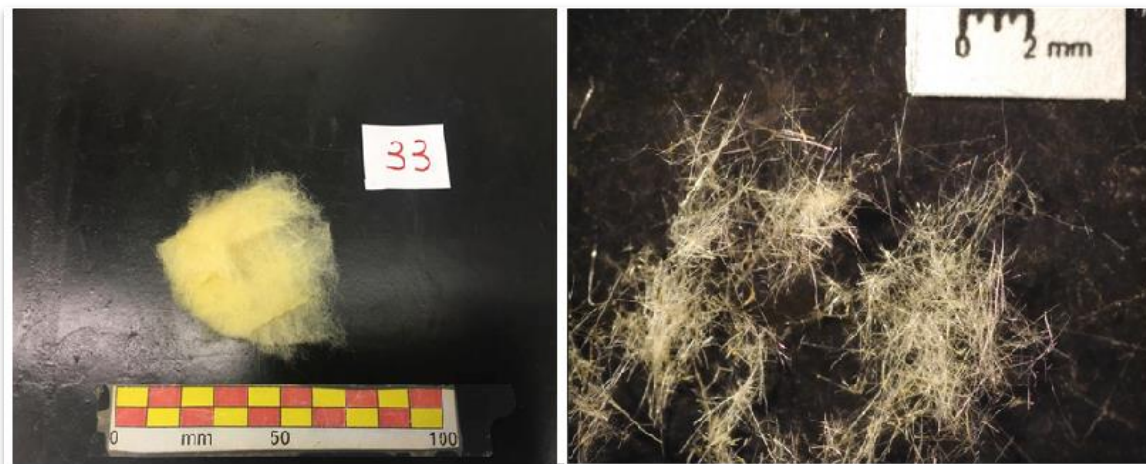


Figura 8 Analisi fotografica e stereoscopica campione 33

SQX Calculation Result							
Sample : FAV 33metro 30-1				Date analyzed : 2018- 2- 2 13:42			
Application : EZS104XFV		Model : Bulk		Balance : Matching library: File : FAV 33metro 30-1			
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Na2O	13.9	mass%		Na-KA	0.4108	6.1329
2	MgO	3.76	mass%	0.14893	Mg-KA	0.1908	1.6565
3	Al2O3	1.75	mass%		Al-KA	0.3552	0.7708
4	SiO2	66.0	mass%	0.24311	Si-KA	11.2326	29.0720
5	P2O5	0.192	mass%	0.02117	P -KA	0.0622	0.0847
6	SO3	0.415	mass%	0.02091	S -KA	0.1060	0.1830
7	K2O	1.29	mass%	0.02571	K -KA	1.0434	0.5677
8	CaO	11.4	mass%	0.03959	Ca-KA	7.7877	5.0409
9	MnO	0.428	mass%	0.02249	Mn-KA	0.2941	0.1887
10	Fe2O3	0.513	mass%	0.02224	Fe-KA	0.4993	0.2261
11	CuO	0.158	mass%	0.01328	Cu-KA	0.4155	0.0697
12	ZnO	0.0347	mass%	0.01100	Zn-KA	0.1240	0.0153
13	PbO	0.0607	mass%	0.01988	Pb-LA	0.1756	0.0268
14	Bi2O3	0.0559	mass%	0.02186	Bi-LA	0.1571	0.0246

Figura 9 Caratterizzazione chimica campione 33

- Campione 29

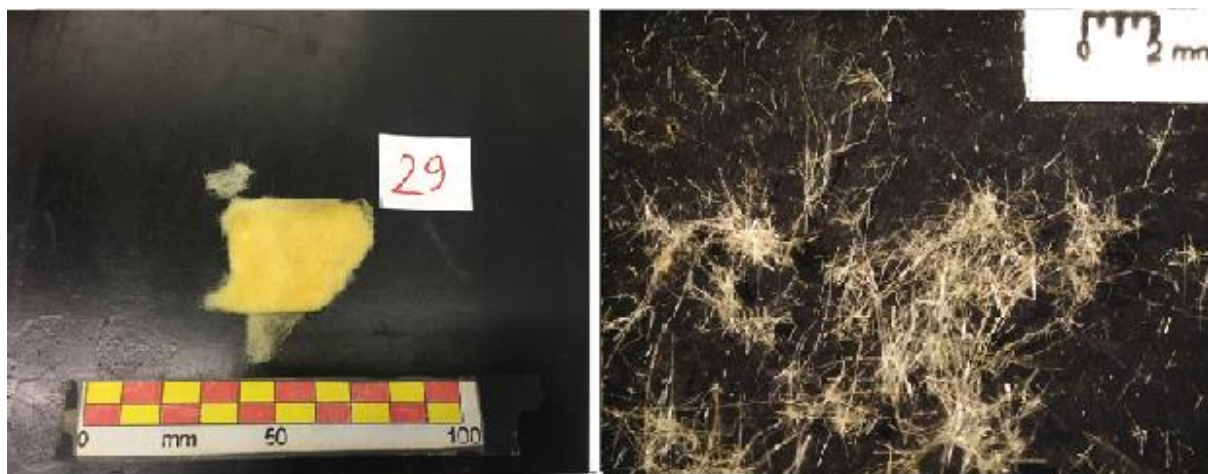


Figura 10 Analisi fotografica e stereoscopica campione 29

SQX Calculation Result							
Sample : FAV 29metro 30-1		Date analyzed : 2018- 2- 2 10:56					
Application : EZS104XFV		Model : Bulk		Balance :			
				Matching library:			
				File :		FAV 29metro 30-1	
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Na2O	14.3	mass%	0.34105	Na-KA	0.3490	5.2820
2	MgO	4.23	mass%	0.24322	Mg-KA	0.1769	1.5612
3	Al2O3	1.46	mass%		Al-KA	0.2427	0.5375
4	SiO2	63.3	mass%	0.26306	Si-KA	8.9184	23.3861
5	SO3	0.448	mass%	0.03770	S -KA	0.0969	0.1654
6	K2O	1.35	mass%	0.03566	K -KA	0.9225	0.4986
7	CaO	13.0	mass%	0.04463	Ca-KA	7.4268	4.8166
8	MnO	0.567	mass%	0.03208	Mn-KA	0.3159	0.2093
9	Fe2O3	0.538	mass%	0.03187	Fe-KA	0.4256	0.1988
10	CuO	0.504	mass%	0.01781	Cu-KA	1.0623	0.1862
11	ZnO	0.0351	mass%	0.01344	Zn-KA	0.1023	0.0130
12	PbO	0.0949	mass%	0.02700	Pb-LA	0.2159	0.0351
13	Bi2O3	0.146	mass%	0.02850	Bi-LA	0.3219	0.0538

Figura 11 Caratterizzazione chimica campione 29

- Campione 22

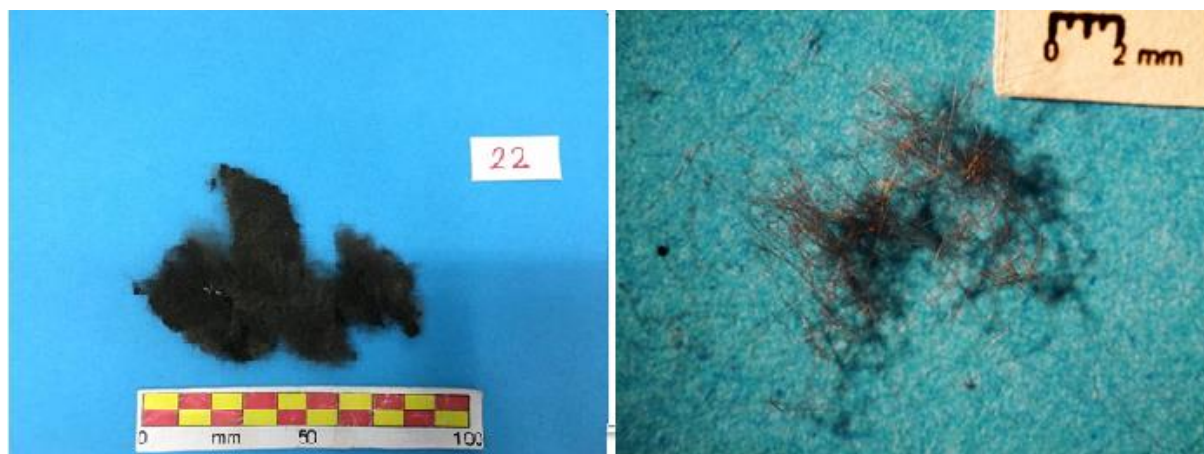


Figura 12 Analisi fotografica e stereoscopica campione 22

SQX Calculation Result							
Sample : FAV 22metro 30-1		Date analyzed : 2018- 2- 1 15:19					
Application : EZS104XFV		Model : Bulk		Balance :			
				Matching library:			
				File :		FAV 22metro 30-1	
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Na2O	11.9	mass%	0.20185	Na-KA	0.3251	5.2913
2	MgO	3.63	mass%	0.24105	Mg-KA	0.1781	1.6191
3	Al2O3	3.07	mass%	1.18456	Al-KA	0.6064	1.3703
4	SiO2	58.4	mass%	0.17137	Si-KA	9.6271	26.0366
5	SO3	0.843	mass%	0.01990	S -KA	0.2235	0.3762
6	K2O	2.99	mass%	0.03898	K -KA	2.4948	1.3341
7	CaO	12.4	mass%	0.04448	Ca-KA	8.3474	5.5450
8	MnO	0.194	mass%	0.02810	Mn-KA	0.1267	0.0864
9	Fe2O3	5.43	mass%	0.17833	Fe-KB1	0.9669	2.4213
10	CuO	0.417	mass%	0.01527	Cu-KA	0.8927	0.1861
11	ZnO	0.609	mass%	0.01265	Zn-KA	1.7662	0.2719
12	Rb2O	0.0181	mass%	0.00718	Rb-KA	0.1716	0.0081
13	SrO	0.0318	mass%	0.00733	Sr-KA	0.3154	0.0142
14	ZrO2	0.0246	mass%	0.00720	Zr-KA	0.4389	0.0110
15	PbO	0.0786	mass%	0.02271	Pb-LA	0.1762	0.0350

Figura 13 Caratterizzazione chimica campione 22

- Campione 62

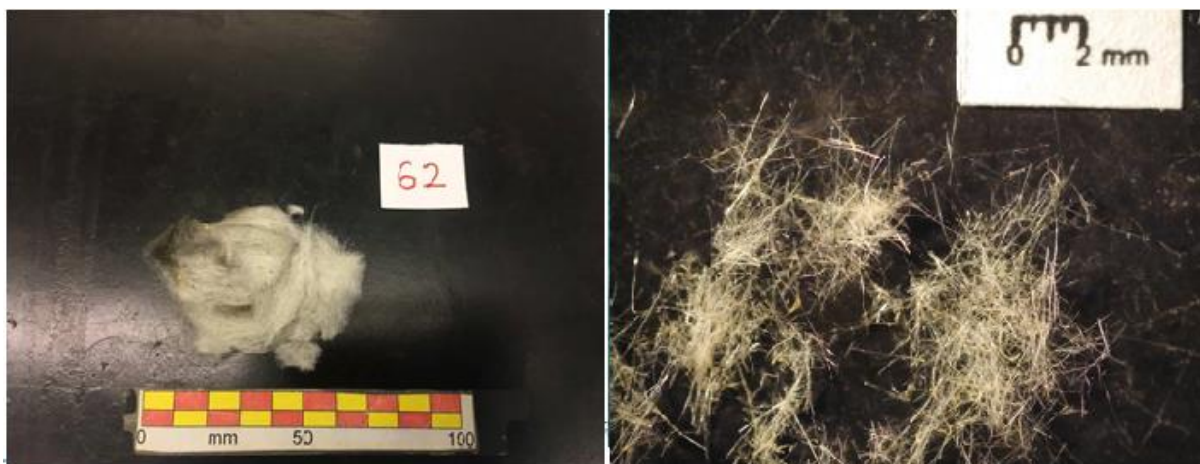


Figura 14 Analisi fotografica e stereoscopia campione 62

SQX Calculation Result							
Sample : FAV 62metro 1-2				Date analyzed : 2018- 6- 8 09:19			
Application : EZS104XFV		Model : Bulk		Balance : Matching library: File : FAV 62metro 1-2			
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	MgO	8.38	mass%	0.14330	Mg-KA	0.4282	3.6400
2	Al2O3	6.97	mass%		Al-KA	1.3503	3.0272
3	SiO2	39.5	mass%	0.18897	Si-KA	6.2492	17.1429
4	P2O5	0.111	mass%	0.01773	P -KA	0.0413	0.0483
5	K2O	2.48	mass%	0.03292	K -KA	2.2545	1.0778
6	CaO	33.5	mass%	0.07473	Ca-KA	22.3965	14.5531
7	TiO2	0.947	mass%	0.12511	Ti-KA	0.0907	0.4114
8	MnO	0.138	mass%	0.02787	Mn-KA	0.0632	0.0599
9	Fe2O3	7.61	mass%	0.20290	Fe-KB1	0.9425	3.3058
10	NiO	0.0564	mass%	0.01402	Ni-KA	0.0640	0.0245
11	CuO	0.120	mass%	0.01609	Cu-KA	0.1800	0.0523
12	SrO	0.171	mass%	0.01027	Sr-KA	1.2202	0.0741
13	ZrO2	0.0304	mass%	0.01532	Zr-KA	0.6655	0.0132

Figura 15 Caratterizzazione chimica campione 62

- Campione 10



Figura 16 Analisi fotografica e stereoscopica campione 10

SQX Calculation Result							
Sample : FAV 10metro 30-1		Date analyzed : 2018- 1-31 16:13					
Application : EZS104XFV		Model : Bulk		Balance :			
				Matching library:			
				File :		FAV 10metro 30-1	
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Na2O	3.10	mass%	0.13190	Na-KA	0.0795	1.5836
2	MgO	10.8	mass%	0.22146	Mg-KA	0.5686	5.5287
3	Al2O3	11.2	mass%		Al-KA	2.1972	5.7239
4	SiO2	33.3	mass%	0.19741	Si-KA	5.2221	16.9728
5	P2O5	0.548	mass%	0.03334	P -KA	0.2200	0.2796
6	K2O	1.26	mass%	0.02623	K -KA	1.3004	0.6437
7	CaO	11.7	mass%	0.03557	Ca-KA	10.1381	5.9923
8	TiO2	3.29	mass%	0.11040	Ti-KA	0.5561	1.6798
9	Cr2O3	0.0998	mass%	0.02535	Cr-KA	0.0470	0.0509
10	MnO	0.398	mass%	0.02400	Mn-KA	0.2666	0.2031
11	Fe2O3	23.9	mass%	0.20784	Fe-KB1	4.2449	12.1682
12	NiO	0.0606	mass%	0.01950	Ni-KA	0.0716	0.0309
13	SrO	0.252	mass%	0.00842	Sr-KA	1.8103	0.1286
14	ZrO2	0.0344	mass%	0.01557	Zr-KA	0.8080	0.0175

Figura 17 Caratterizzazione chimica campione 10

Per la valutazione di cancerogenicità, la normativa, prima di procedere alla classificazione del diametro medio geometrico ponderato sulla lunghezza delle fibre, richiede la determinazione della percentuale di ossidi alcalini e alcalini terrosi presenti nella composizione del materiale.

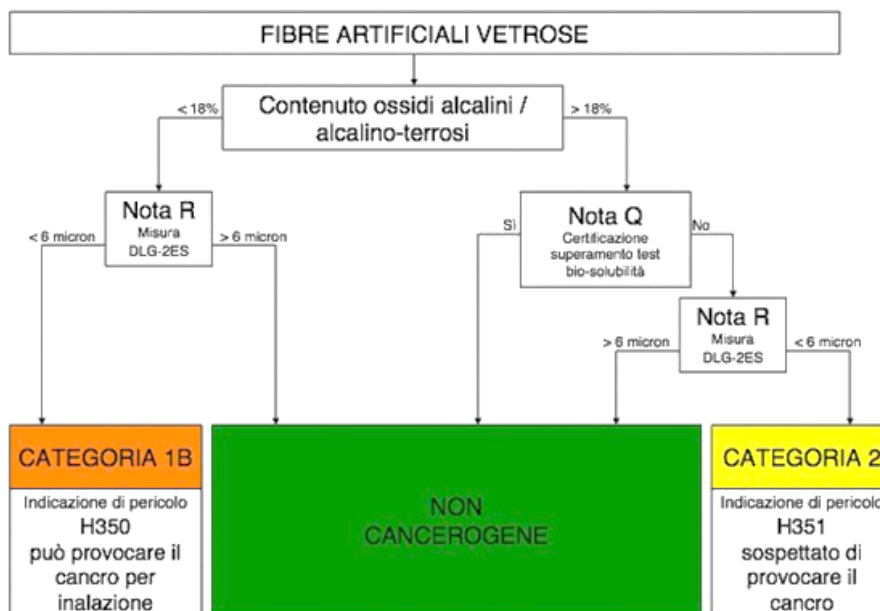


Figura 18 Classificazione di cancerogenicità secondo il Regolamento CLP

Nella Tabella 16 è riportata la percentuale in peso di ossidi alcalini e alcalino terrosi per ogni campione. Si può notare come per tutti i 5 campioni analizzati il valore risulti maggiore del 18% in massa. Il passaggio successivo richiederebbe l'effettuazione dei test di bio-solubilità, ma poiché l'applicazione della nota Q è opzionale, nello studio in questione si procederà direttamente alla misura del DLG-2ES attraverso analisi microscopica ottica in contrasto di fase e analisi microscopica elettronica.

Tabella 16 Percentuale in peso degli ossidi alcalini e alcalino terrosi per ogni campione analizzato

Ossidi alcalini e alcalino terrosi	Campione 33 (% in massa)	Campione 29 (% in massa)	Campione 22 (% in massa)	Campione 10 (% in massa)	Campione 62 (% in massa)
Na ₂ O	13.9	14.3	11.9	3.1	0
MgO	3.76	4.23	3.63	10.8	8.38
K ₂ O	1.29	1.35	2.99	1.26	2.48
CaO	11.4	13	12.4	11.7	33.5
BaO	0	0	0	0	0
Somma	30.35	32.88	30.92	26.86	44.36

Strumenti e software

La strumentazione e i programmi utilizzati nelle varie fasi del processo di classificazione della cancerogenicità del campione sono i seguenti:

1. **Pressa 10 t** per la comminuzione delle FAV;
2. **Bilancia da laboratorio** per determinare la massa di campione rappresentativo;
3. **Sistema di sonicazione** per evitare la sedimentazione delle fibre della soluzione all'interno del becher;
4. **Sistema di filtrazione sottovuoto** per la separazione delle FAV da liquido in cui sono disperse;
5. **Microscopio elettronico a scansione (SEM)** per l'ingrandimento e l'osservazione delle Fibre Artificiali Vetrose.

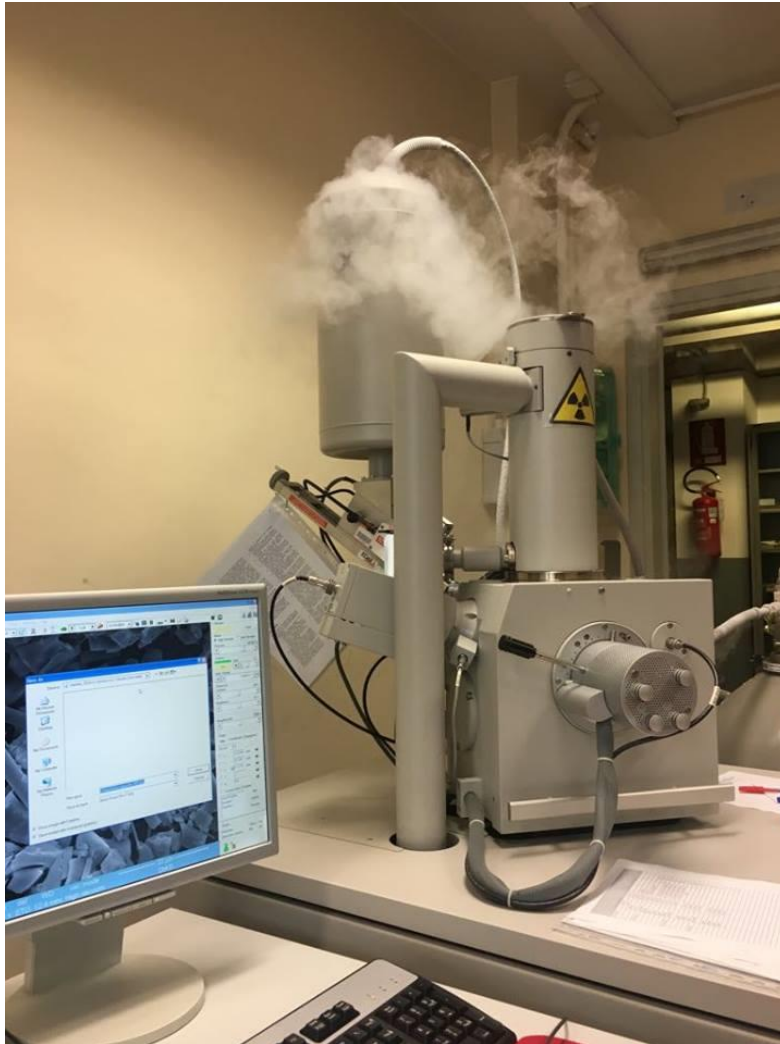


Figura 19 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il principio di funzionamento è basato su un fascio di elettroni che illumina l'oggetto in esame. Quest'ultimo, colpito dagli elettroni, emette a sua volta altri elettroni che generano dei segnali elettrici diversi i quali, trasferiti su uno schermo fluorescente, vi fanno comparire l'immagine del campione osservato. Lo strumento viene mantenuto sotto vuoto per evitare che l'aria disturbi la creazione del fascio di elettroni. Nel caso dei campioni non conduttivi, come le FAV appunto, essi possono essere metallizzati con degli apparecchi specifici. Il potere di risoluzione

di un microscopio elettronico a scansione è di gran lunga superiore rispetto a quello di un microscopio ottico perché la lunghezza d'onda degli elettroni è molto inferiore a quella dei fotoni e quindi si riescono a “vedere” i singoli punti di quello che con la luce (fotoni) apparirebbe come un unico punto. Inoltre il SEM, oltre a garantire un'elevata risoluzione (2nm) permette di effettuare ingrandimenti fino a 100000x.

6. **Microscopio ottico a contrasto di fase (MOCF)** per l'ingrandimento e l'osservazione delle Fibre Artificiali Vetrose.



Figura 20 Microscopio ottico a contrasto di fase

Questo strumento lavora nel campo del visibile e si basa sul fenomeno dell'interferenza luminosa. Il campione viene illuminato da un fascio di fotoni che viene suddiviso a livello del condensatore in due porzioni di fase differente e con un diverso angolo di incidenza. La porzione di luce che attraversa il campione subisce un ulteriore cambiamento di fase ricombinandosi con la luce non rifratta. Ciò non renderà visibili anche i componenti trasparenti ma con un indice di rifrazione differente da quello del mezzo.

7. **Software Imagej** per il conteggio delle fibre dei campioni precedentemente analizzati e fotografati al SEM e MOCF. Si tratta di un programma di elaborazione digitale delle immagini che possiede molte funzioni di calcolo e trasformazione tra cui, quella delle misurazione delle distanze, che ha permesso nel caso in esame di determinare le dimensioni del diametro per 300 fibre.

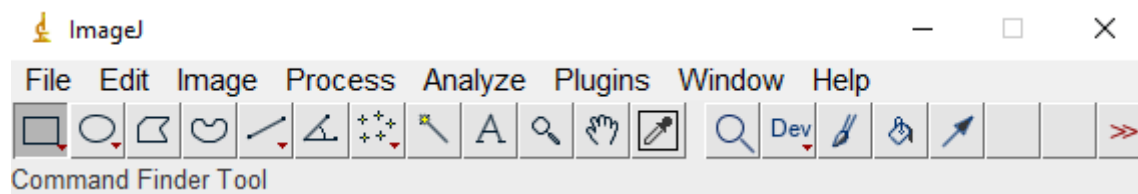


Figura 21 Interfaccia comandi Imagej

Una spiegazione più dettagliata di come questi strumenti sono stati utilizzati allo scopo predefinito è presente nel paragrafo successivo.

5.3 Procedure operative

I 5 campioni prelevati nella zona metro dell'ateneo sono stati sottoposti ad analisi in laboratorio. Le procedure operative effettuate sono state molteplici, soprattutto per quanto riguarda le fasi di comminuzione, miscelazione e prelievo dell'aliquota più adatta dalla soluzione. Ciò ha permesso di ottenere una distribuzione ottimale del materiale sulla membrana e quindi semplificare e ridurre i tempi di lettura dei campioni col microscopio elettronico a scansione.

5.3.1 Indagini di screening per l'analisi al SEM

Prima di illustrare lo schema effettivamente adottato al termine di un'ampia indagine preliminare, vengono descritte brevemente le diverse modalità di preparazione del campione e le ragioni che hanno portato a privilegiare una procedura piuttosto che un'altra. Le indagini di screening sono state effettuate presso il laboratorio DISAT del Politecnico di Torino.

Prima campagna di analisi 8/05/2018

Le modalità di preparazione adottate sono state le seguenti:

- a) 100 mg di FAV sono stati pressati 1 volta a 10 tonnellate per 1 minuto e portati a 100 cc di acqua distillata. La soluzione è stata sonicata per 5 minuti in modo tale da rompere ulteriormente le fibre e con l'ausilio di una pipetta sono state prelevate e filtrate (filtro 47 mm) le seguenti aliquote:
 - 3 ml di soluzione (*filtro 3*)
 - 5 ml di soluzione (*filtro 5*)
 - 10 ml di soluzione (*filtro 10a*)
 - 10 ml di soluzione (*filtro 10b*)

Sono state prelevate due aliquote da 10 ml di soluzione in modo tale da ottenere due filtri uguali che però verranno metallizzati uno precedentemente al taglio e uno successivamente. Lo scopo è valutare se, metallizzando prima, è possibile ridurre il numero di fibre che generalmente possono saltare durante il taglio, cercando così, di prevenire l'errore di questa fase operativa. Tra un prelievo e quello successivo, la soluzione viene nuovamente sonicata e miscelata per evitare che le fibre nel frattempo si depositino sul fondo del contenitore.

- b) 100 mg di FAV sono stati pressati 2 volte a 10 tonnellate per 1 minuto e sono stati portati in soluzione in 100 cc di acqua. Tra una pressatura e l'altra le fibre sono state rimescolate. Sono stati preparati i seguenti filtri:
- 3 ml di soluzione (*filtro 3*·)
 - 5 ml di soluzione (*filtro 5*·)
 - 10 ml di soluzione (*filtro 10a*·)
 - 10 ml di soluzione (*filtro 10b*·)
- c) 50 mg di FAV sono stati pressati 1 volta a 10 tonnellate per 1 minuto. Di questi, 10 mg sono stati prelevati e messi in soluzione con una quantità di acqua molto ridotta (il pelo dell'acqua si trovava leggermente sopra il livello del materiale), sonicati e poi filtrati tutti (*filtro 10mg a*).
- d) 50 mg di FAV sono stati pressati 2 volte a 10 tonnellate per 1 minuto e sono stati utilizzati per la preparazione del *filtro 10mg b* seguendo le stesse modalità del punto c).

Tutti i filtri preparati sono stati messi in incubatrice a circa 30 °C e lasciati asciugare per un tempo sufficiente.

L'osservazione dei filtri al SEM giorno 11/05/18 ha evidenziato una forte variabilità nella distribuzione delle fibre per le diverse modalità di preparazione. In particolare:

- Nel *filtro 3* (3 ml di soluzione prelevati da una soluzione 100mgFAV/100ml di acqua, materiale pressato solo una volta) non sono state individuate fibre, sembra che esse non siano proprio rimaste attaccate alla membrana;
- Nel *filtro 5* (5 ml di soluzione prelevati da una soluzione 100mgFAV/100ml di acqua, materiale pressato solo una volta) erano presenti molte fibre con diametro inferiore a 6 micrometri;
- Nel *filtro 10a* (10 ml di soluzione prelevati da una soluzione 100mgFAV/100ml di acqua, materiale pressato solo una volta) non sono state individuate fibre;
- Nel *filtro 3*· sono state riscontrate delle fibre, ciò però risulta strano poiché la stessa aliquota prelevata da campione pressato una sola volta non mostrava fibre sulla membrana;
- Il *filtro 10mg a* presentava una buona distribuzione ed erano presenti fibre con diametri che variavano da 0.15 micrometri a 49 micrometri. Le fibre più piccole si individuavano a 170k di ingrandimento e i campi non erano confrontabili;
- Nel *filtro 5*· (pressati due volte, 5 ml di soluzione su 100 cc di acqua) non vi era evidenza di fibre;
- Il *filtro 10mg b* presentava materiale troppo frantumato.

Sulla base di quanto osservato dalla prima campagna di analisi si è giunti alle seguenti considerazioni:

- Risulta sufficiente pressare il materiale una sola volta, altrimenti le fibre viste al microscopio risultano troppo frantumate;
- Il prelievo minimo deve essere di almeno 10 ml di soluzione;
- Il campione iniziale da pressare per essere rappresentativo deve pesare minimo 1g;
- Potrebbe essere più conveniente utilizzare un filtro con dimensioni inferiori a 47mm per evitare la fase di taglio prima della disposizione sullo stub e quindi ridurre la possibilità di salto delle fibre;

- Bisognerebbe valutare zone in parallelo dello stesso prelievo per vedere il grado di distribuzione all'interno dello stesso filtro.

Seconda campagna di analisi 14/05/2018

Come conseguenza dei risultati ottenuti dall'osservazione al SEM nella prima campagna di analisi, si è deciso di eseguire parallelamente due nuove modalità differenti di preparazione dei campioni.

a) Prima modalità di preparazione:

1. Pressare 100 mg di FAV una sola volta a 10t per 1 minuto;
2. Prelevare 10 ml da soluzione 100mgFAV/100ml di acqua;
3. Lasciare asciugare il filtro ($d= 25\text{mm}$);
4. Incollare e metallizzare;

Con questa procedura sono stati realizzati 3 campioni in modo tale da ridurre l'errore. Per il calcolo del diametro medio ponderato sulla lunghezza delle fibre, si pensa di contare 100 fibre per ognuno dei campioni.

b) Seconda modalità di preparazione:

1. Pressare circa 1g di FAV 1 volta a 10t per 1 minuto;
2. Mettere in soluzione 10 mg con poca quantità di acqua;
3. Prelevare 10 ml;
4. Filtrare (filtro $d= 25\text{mm}$);
5. Asciugare;
6. Incollare su stub;
7. Metallizzare;
8. Anche in questo caso sono stati realizzati 3 stub per campione.

L'osservazione dei campioni giorno 18/05/2018 al SEM ha evidenziato in particolare le seguenti criticità:

- i campioni ottenuti con la prima modalità di preparazione sono risultati molto affollati;
- i campioni ottenuti con la seconda modalità di preparazione sono risultati molto affollati e anche con una distribuzione poco omogenea;

Per ovviare a tali criticità si è pensato di ridurre l'aliquota della soluzione prelevata o aumentare le dimensioni del filtro e prelevare sotto agitazione magnetica per evitare la sedimentazione delle fibre sul fondo del becher ed avere una concentrazione più omogenea.

5.3.2 Procedure operative per l'analisi delle FAV mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)

Alla luce di quanto riscontrato nelle indagini di screening, si è deciso di adottare la procedura operativa di seguito schematizzata:

1. Comminuzione delle Fibre Artificiali Vetrose

Il "metodo europeo" che recepisce la metodica ECB/TM/1(00) rev.2 Draft 4, prevede una fase di comminuzione delle fibre con pressa da 10 Mpa. Alla base di quest'operazione vi sono due considerazioni fondamentali:

- Le FAV prodotte dai diversi procedimenti industriali possono avere lunghezze estremamente variabili fino all'ordine di grandezza di qualche metro;
- La formula di calcolo proposta teoricamente non varia per la frammentazione della fibra.

Poiché in generale è ragionevole ritenere appropriate tecniche di comminuzione che vadano a rompere le fibre trasversalmente senza provocare fratture e frammentazioni in senso longitudinale, nel caso in esame il campione è stato sottoposto a fratturazione trasversale con una pressa a 10 tonnellate per circa un minuto. L'operazione è stata eseguita una sola volta poiché in base a quanto riscontrato nelle indagini di screening, ulteriori pressioni generano fibre troppo frantumate che a loro volta rendono difficoltosa l'applicazione del "metodo della linea trasversale" nel conteggio del diametro delle FAV al SEM.



Figura 22 Pressa a 10 tonnellate per la rottura trasversale delle FAV

2. Preparazione della soluzione

Dal materiale pressato sono stati prelevati 100 mg di FAV per ognuno dei campioni a disposizione e messi in soluzione in 100 ml di acqua distillata. È stato inoltre aggiunto un piccolo quantitativo di agente disperdente (sapone) per evitare la flocculazione delle fibre e ottenere una migliore distribuzione della membrana. Si può notare come sia nettamente diversa la lettura al SEM di un campione non trattato col sapone (sinistra) e un campione trattato (destra).

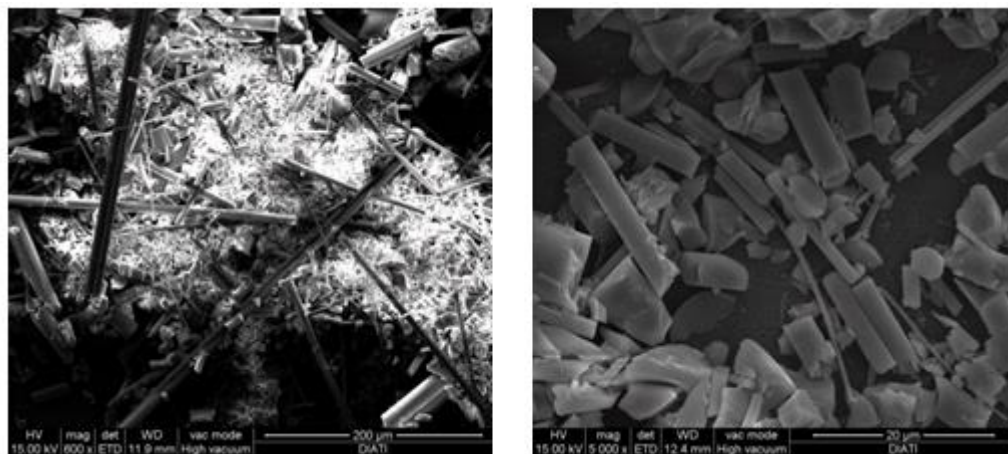


Figura 23 Distribuzione fibre campione senza sapone e campione con sapone

Successivamente la soluzione è stata sottoposta a sonicazione. Il sonicatore è un apparecchio che genera vibrazioni meccaniche amplificate sfruttando la corrente elettrica ad elevate frequenze prodotta da un generatore. Gli ultrasuoni vengono trasmessi in una vasca contenente acqua, all'interno della quale viene posizionato il becher contenente la soluzione per pochi minuti.



Figura 24 Sonicazione della soluzione

3. Prelievo dell'aliquota da sottoporre a filtrazione

Il prelievo dell'aliquota da sottoporre a filtrazione viene effettuato mediante pipette graduate mentre la soluzione si trova sotto agitazione magnetica. Viene inserita, all'interno del becher contenente la soluzione, un'ancoretta magnetica che, messa in rapida rotazione da

un campo magnetico, opera il mescolamento della soluzione facendo sì che le fibre rimangano in sospensione e non si depositino sul fondo.

Prelevando sotto queste condizioni si previene il rischio di ottenere una membrana troppo scarica. In particolare per ogni campione vengono prelevati 5ml di soluzione 100mg/100ml. Tra le diverse quantità prelevate nelle indagini di screening si è giunti alla conclusione che questa sia la migliore aliquota per prevenire l'affollamento delle fibre sul filtro.



Figura 25 Campione sottoposto ad agitazione magnetica

4. Processo di filtrazione

L'aliquota prelevata (5ml per ogni campione) viene alimentata al sistema di filtrazione di seguito raffigurato. Eventualmente, con l'ausilio di una spruzzetta contenente acqua distillata, è possibile indirizzare le fibre che restano appoggiate alle pareti dell'imbuto verso la membrana.

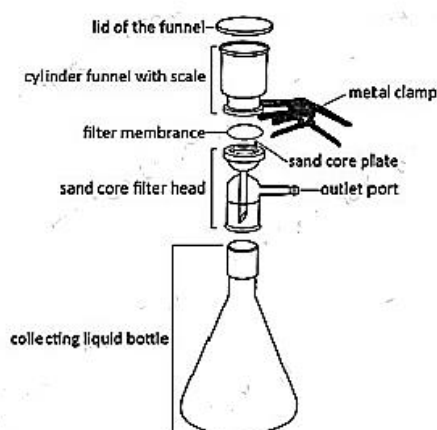


Figura 26 Sistema di filtrazione a vuoto

Si tratta di un sistema di filtrazione sottovuoto in cui la separazione avviene per suzione. È costituito da una vetreria da tenuta, un adattamento per la carta filtro e una pompa che genera un vuoto non troppo spinto.

Sono state utilizzate membrane in policarbonato di diametro 47 mm e porosità $n=0.2\ \mu\text{m}$. La scelta di queste dimensioni deriva dal fatto che le membrane di diametro pari a 25mm, utilizzate durante le indagini preliminari, risultavano troppo cariche e quindi la distinzione e il conteggio delle FAV al SEM si rivelava piuttosto difficoltosa.

5. Asciugatura filtri e preparazione stub

Giunta a termine la fase di filtrazione della soluzione, la membrana su cui sono ritenute le fibre di vetro artificiali è stata messa in incubatrice ad una temperatura di 30°C e per un tempo di circa 30 minuti, condizioni sufficienti a garantirne l'asciugatura.

Il passaggio successivo ha riguardato il taglio delle membrane e il loro fissaggio ai portacampioni, detti "stub", tramite un adesivo di materiale conduttore per garantire la messa a terra. È una fase molto delicata poiché bisogna evitare che le FAV saltino via dal filtro durante le operazioni manuali. Anche le membrane devono essere ricoperte da un sottile strato di materiale conduttivo (nel caso in esame oro) che viene depositato sul campione tramite il cosiddetto processo di "sputtering". La messa a terra è necessaria per prevenire l'accumulo di carica elettrostatica.

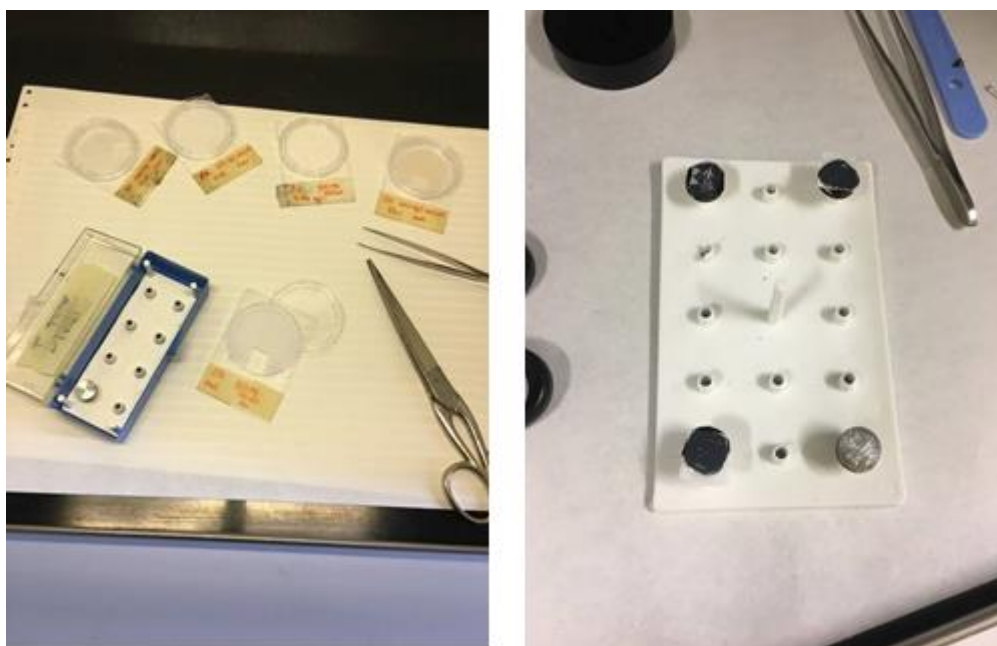


Figura 27 Taglio e incollaggio su stub

6. Lettura dei campioni al SEM

Una volta inseriti gli stub all'interno del microscopio a scansione, come prima cosa è necessario generare il vuoto. Se infatti, insieme ai campioni, è presente del gas, i suoi atomi interagiranno con il fascio di elettroni e creeranno un disturbo dell'immagine.

Si definisco di seguito le condizioni strumentali per la lettura:

- Differenza potenziali di accelerazione HV: 20 kV. Rappresenta l'accelerazione degli elettroni al momento dell'impatto con il campione e quindi permette di valutare la profondità di penetrazione del fascio;
- Distanza di lavoro WD (distanza tra l'ultima lente e il campione): 10 mm all'incirca;
- Ingrandimento mag: 3000X

In seguito i campioni sono stati osservati singolarmente e, in base alla densità delle fibre sulla membrana colpita dal fascio di elettroni, sono state scattate un numero di foto variabili. All'aumentare della densità di fibre per ogni campo osservato, diminuisce il numero di foto scattate per raggiungere il conteggio e la valutazione delle dimensioni del diametro di 300 fibre.

In particolare, come mostrato in Figura 28, il campione 33 presenta una buona distribuzione con una densità di circa 15 fibre per campione. Anche il campione 10 e 29 presentano caratteristiche simili. Al contrario il campione 22 risulta costituito da materiale molto frantumato e il campione 62 lievemente scarico, con una media di circa 5 fibre per campo. Per questi ultimi due sono state scattate un numero di foto di gran lunga maggiore rispetto agli altri campioni.

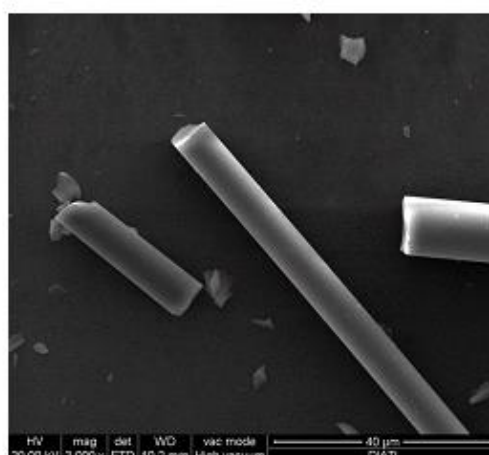
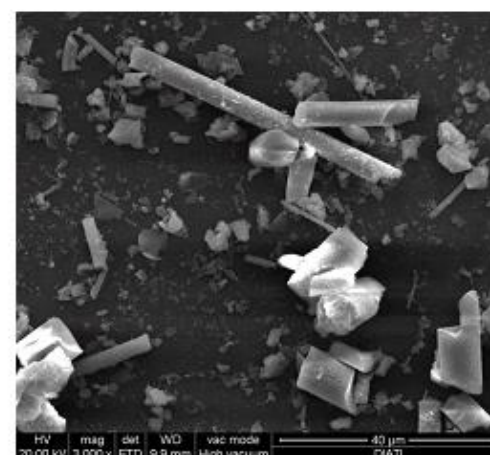
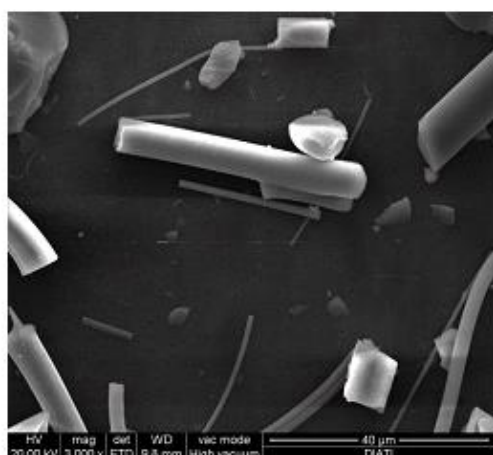
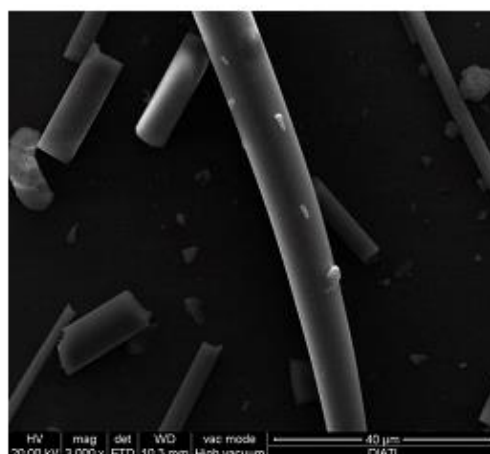
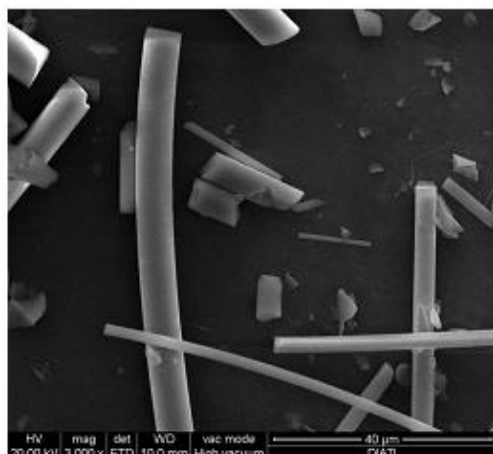


Figura 28 Vista dei campioni 33, 10, 29,22 e 62 al SEM

5.3.3 Procedure operative per l'analisi delle FAV mediante microscopia ottica a contrasto di fase (MOCF)

Le preparazione dei campioni di FAV da leggere mediante microscopia ottica in contrasto di fase, richiede molti meno passaggi rispetto a quelli necessari per l'analisi al SEM. Per l'analisi al MOCF si richiede soltanto la preparazione di un vetrino che consta essenzialmente di due fasi:

1. Comminuzione

Il materiale, come nel caso del microscopio elettronico a scansione, viene sottoposto a comminuzione mediante pressa a 10 tonnellate per circa un minuto.

2. Allestimento del vetrino

Una quantità di FAV rappresentativa viene prelevata dal materiale frantumato e depositata su vetrino porta-oggetti accuratamente pulito con alcool. Successivamente sulle fibre depositate si versa una quantità di eugenolo mediante l'ausilio di una pipetta per dosare le gocce di olio, e infine il tutto si copre dal vetrino copri-oggetto (anche questo pulito con cura).

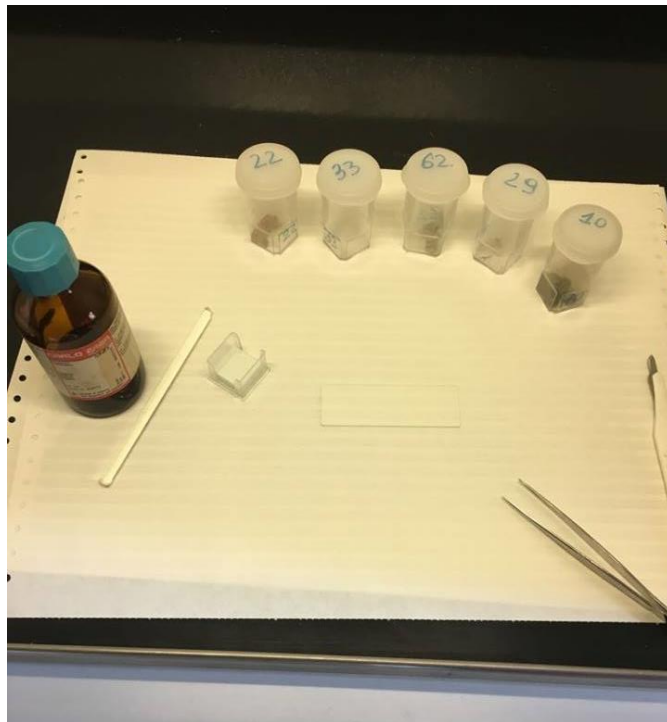


Figura 29 Allestimento dei vetrini per la lettura al MOCF

3. Lettura dei campioni al MOCF

I cinque vetrini ottenuti con le modalità di preparazione sopra descritte sono stati osservati al MOCF in luce diretta con ingrandimento 40X. La scelta dell'ingrandimento non è stata casuale ma è derivata da osservazioni effettuate anche con obiettivi 10X e 100X. Nel primo caso non era possibile individuare fibre di spessore ridotto e nel secondo caso l'immagine risultava piuttosto sfocata. Successivamente, come per l'analisi al SEM, sono state scattate foto per il conteggio e la misura delle dimensioni del diametro delle fibre con il software Imagej. Il numero di foto per ogni campione è variabile in base alla densità delle fibre per campo.

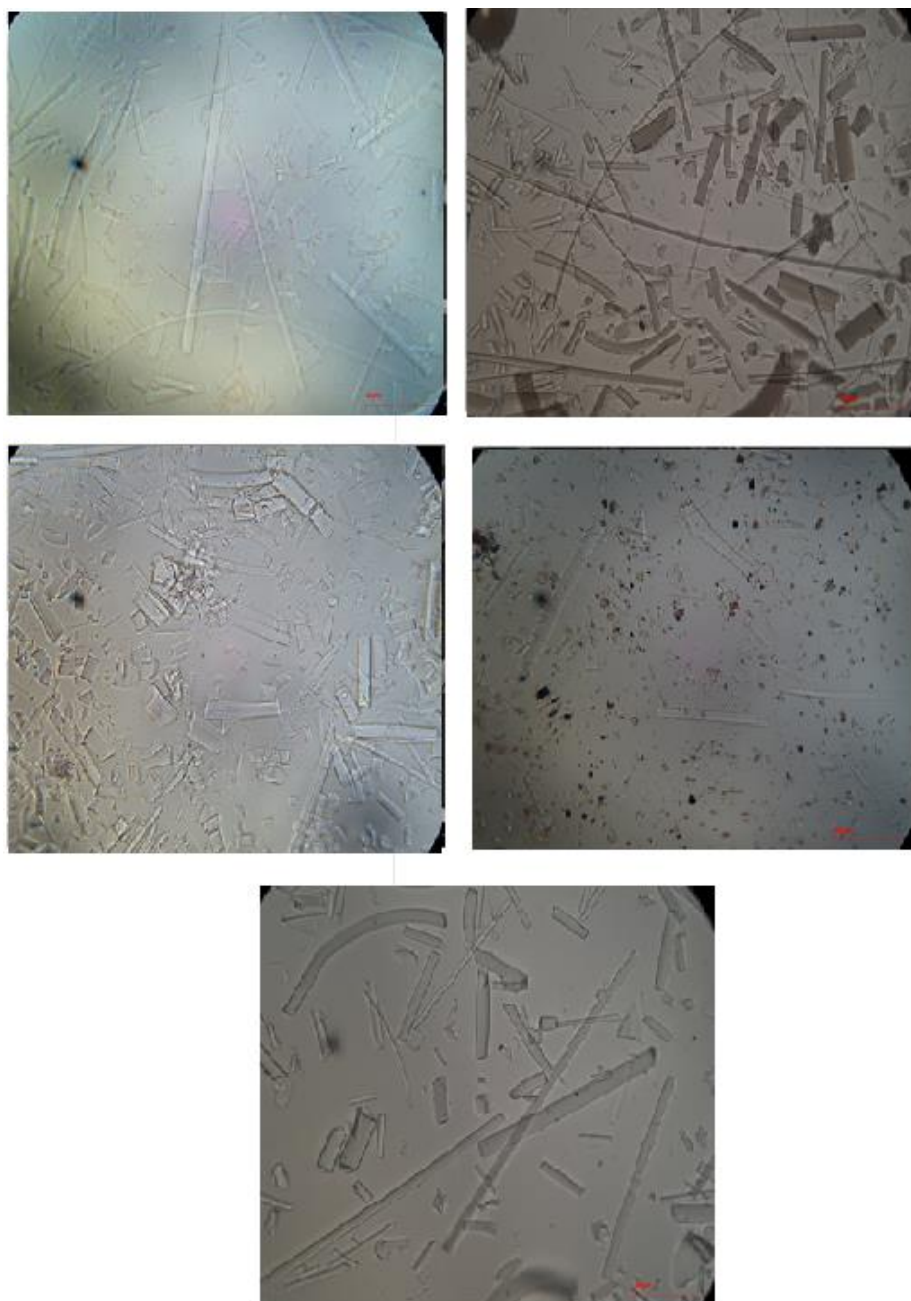


Figura 30 Visione dei campioni 33, 10, 29, 22 e 62 al MOCF

Ciò che appare più evidente è il grado di frantumazione del campione 22 che non renderà possibile il conteggio e la misurazione dei diametri delle fibre prevista nella fase successiva. Per questo campione dunque non sarà possibile effettuare un confronto tra le due tecniche strumentali utilizzate nello studio (SEM e MOCF). Inoltre tutti i campioni, nelle fotografie scattate, presentano un numero di fibre maggiore per campo rispetto a quelle scattate mediante la microscopia elettronica a scansione.

5.3.4 Implementazione del Software ImageJ per il conteggio delle Fibre Artificiali Vetrose

Le foto precedentemente scattate sono state inserite all'interno del programma di elaborazione delle immagini Imagej, e dopo aver settato un scala adeguata e differente tra SEM e MOCF sono stati misurati 300 diametri per ogni campione. Nelle Figure 30 e 31 sono riportate come esempio il conteggio delle fibre nel campione 10 al SEM e al MOCF. Risulta evidente che nel primo caso siano state necessarie più foto per giungere al conteggio del numero di fibre predefinito.

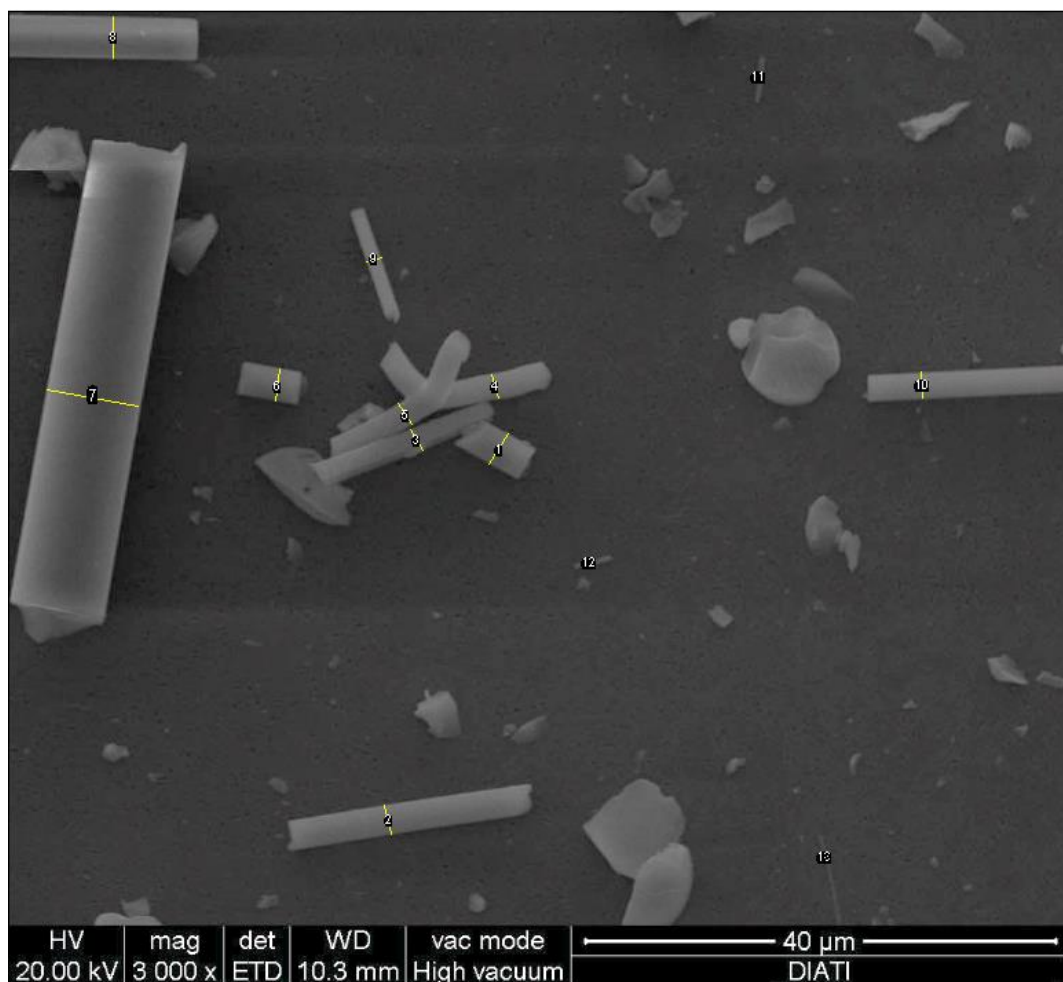


Figura 31 Misura dei diametri su Imagej per foto scattata al SEM (Campione 10)



Figura 32 Misura dei diametri su ImageJ per foto scattata al MOCF (Campione 10)

Le distanze misurate sulle fotografie, vengono automaticamente registrate dal programma che al termine restituisce una tabella in cui sono riportati il valore del diametro per ogni fibra conteggiata e anche il riferimento all'immagine in cui tale fibra si trova (Figura 26).

Results

File	Edit	Font	Results
	Label	Angle	Length
1	10-1.jpg	-122.347	3.512
2	10-1.jpg	-78.311	2.880
3	10-1.jpg	-60.255	2.349
4	10-1.jpg	-75.379	2.411
5	10-1.jpg	-55.008	2.374
6	10-1.jpg	-95.528	3.135
7	10-1.jpg	-9.567	8.926
8	10-1.jpg	-90.000	3.857
9	10-1.jpg	-161.565	1.522
10	10-1.jpg	-87.797	2.572
11	10-1.jpg	180.000	0.717
12	10-1.jpg	-78.690	0.476
13	10-1.jpg	-168.690	0.512

Figura 33 Comando Results ImageJ

5.3.5 Calcolo del diametro medio ponderato sulla lunghezza delle fibre

Il parametro per la classificazione di cancerogenicità viene ottenuto applicando la formula definita dall'ECB nella Draft 4:

$$DLG - 2ES = \exp(Media_{LnD} - 2ES_{LnD}) \quad (1)$$

In cui:

$$ES_{LnD} = \frac{SD_{LnD}}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

$$SD_{LnD} = \sqrt{\frac{\sum (LnD - Media_{LnD})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$Media_{LnD} = \frac{\sum LnD}{n} \quad (4)$$

I diametri delle Fibre Artificiali Vetrose non hanno in genere una distribuzione normale, a cui invece, si può approssimare la distribuzione dei loro logaritmi. Per ogni valore di diametro delle 300 fibre si applica l'operatore logaritmo e se ne determina la media aritmetica ($Media_{LnD}$) e la deviazione standard (SD_{LnD}). Dividendo la deviazione standard per la radice quadrata del numero di misure ($n=300$) si ottiene l'errore standard (ES_{LnD}). Il valore del diametro medio geometrico ponderato sulla lunghezza delle fibre si ottiene applicando l'esponenziale alla differenza tra la media dei logaritmi dei diametri e 2 volte l'errore standard.

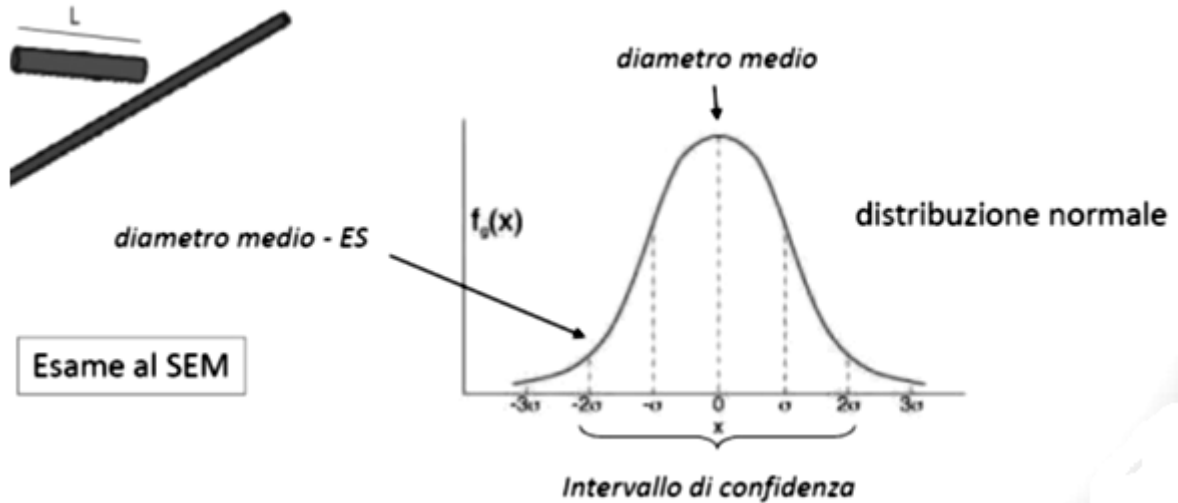


Figura 34 Analisi statistica per la determinazione del DLG-2ES (Giacomo Porcellana-SPreSAL TO₃)

Per ogni campione, partendo dai valori misurati nel programma di elaborazione imageJ, vengono riportati i risultati ottenuti dall'applicazione delle formule di cui sopra sia per il SEM che per il MOCF.

Tabella 17 Valore del DLG-2ES per ogni campione

	Campione 33	Campione 10	Campione 29	Campione 22	Campione 62
SEM	1.88	1.95	1.79	2.13	4.6
MOCF	4.55	4.14	5.54	-	5.95

Nella Tabella 17 non è presente il valore del diametro medio ponderato sulla lunghezza delle fibre per quanto concerne l'analisi al MOCF del campione 29. Come già detto al paragrafo 5.3.3 del medesimo capitolo, tale campione, infatti, risulta eccessivamente frantumato e non è stato possibile individuare 300 fibre e misurarne senza criticità i diametri (Figura 30).

5.4 Osservazioni

Osservando la Tabella 17, appare evidente che tutti i valori in essa contenuti risultino inferiori al limite di 6 μm , definito dalla normativa come criterio di cancerogenicità. La totalità dei campioni può dunque essere classificata come cancerogena di categoria 2, ovvero sospettata di provocare cancro.

Detto ciò, però, è importante notare come i valori del DLG-2ES ottenuti mediante misure al SEM siano sempre inferiori rispetto a quelli ottenuti al MOCF. Le differenze variano da campione a campione, ad esempio nel campione 62 la differenza tra i due valori è piuttosto lieve mentre nel campione 29 il valore calcolato per il MOCF è più del triplo di quello calcolato per il SEM.

Per capire l'origine di tali differenze, per ogni campione, i 300 diametri misurati sono stati suddivisi in cinque classi e ne è stata riportata la distribuzione di frequenza negli istogrammi di seguito riportati.

Le classi comprendono cinque intervalli di appartenenza delle fibre:

- Fibre con dimensioni tra 0-0.5 μm ;
- Fibre con dimensioni tra 0.5-5 μm ;
- Fibre con dimensioni tra 5-10 μm ;
- Fibre con dimensioni tra 10-15 μm ;
- Fibre con dimensioni tra 15-20 μm .

Oltre alle frequenze assolute sono state determinate anche le frequenze relative per entrambe le analisi microscopiche.

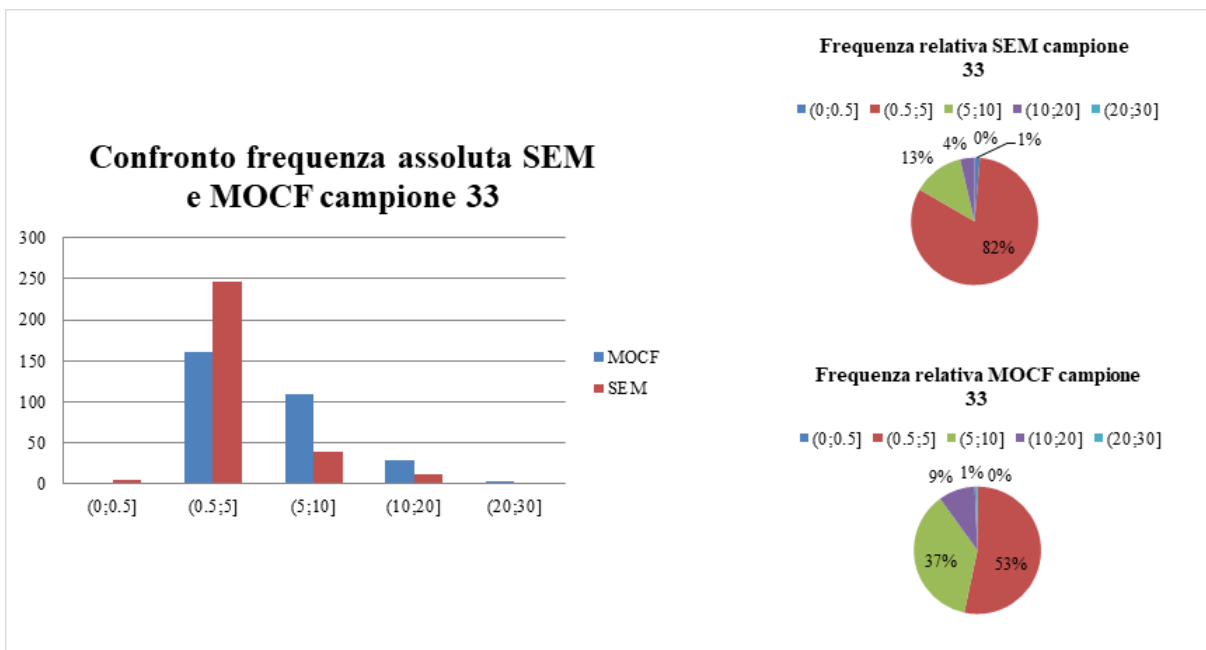


Figura 35 Distribuzione assoluta e relativa dei diametri del campione 33 nei cinque intervalli definiti

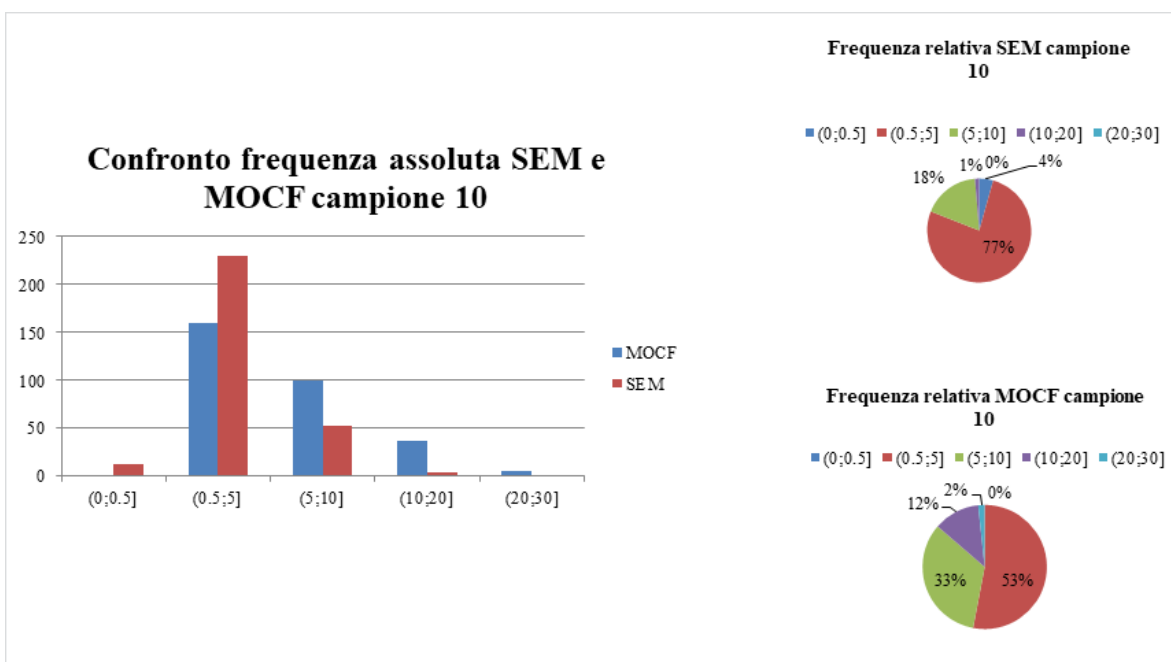


Figura 36 Distribuzione assoluta e relativa dei diametri del campione 10 nei cinque intervalli definiti

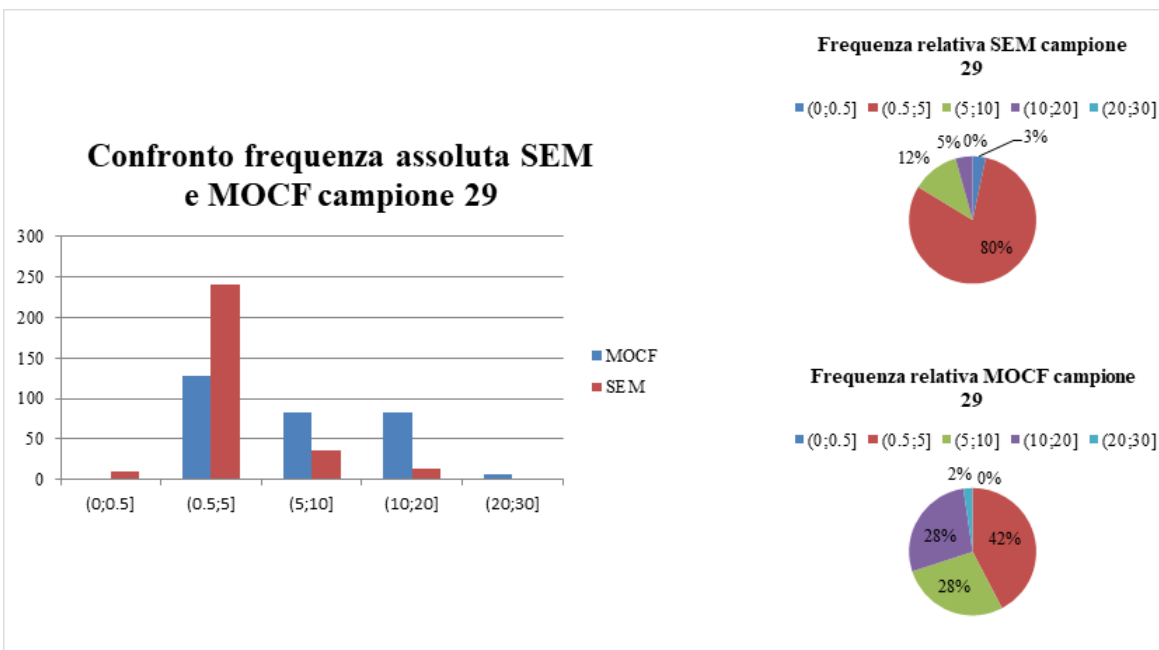


Figura 37 Distribuzione assoluta e relativa dei diametri del campione 29 nei cinque intervalli definiti

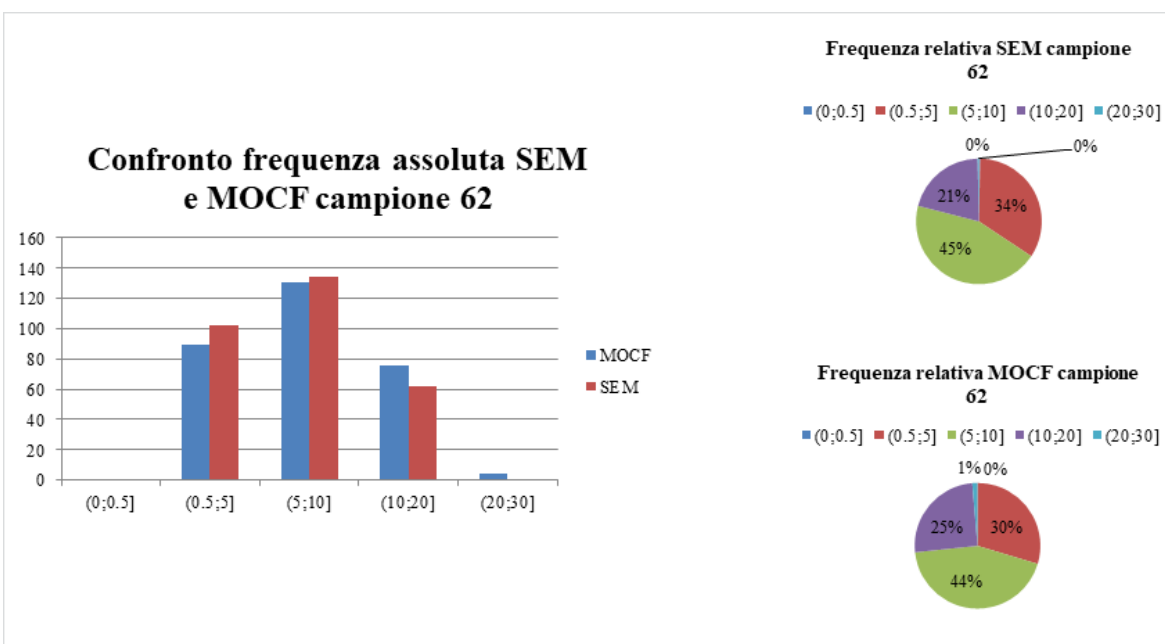


Figura 38 Distribuzione assoluta e relativa dei diametri del campione 62 nei cinque intervalli definiti

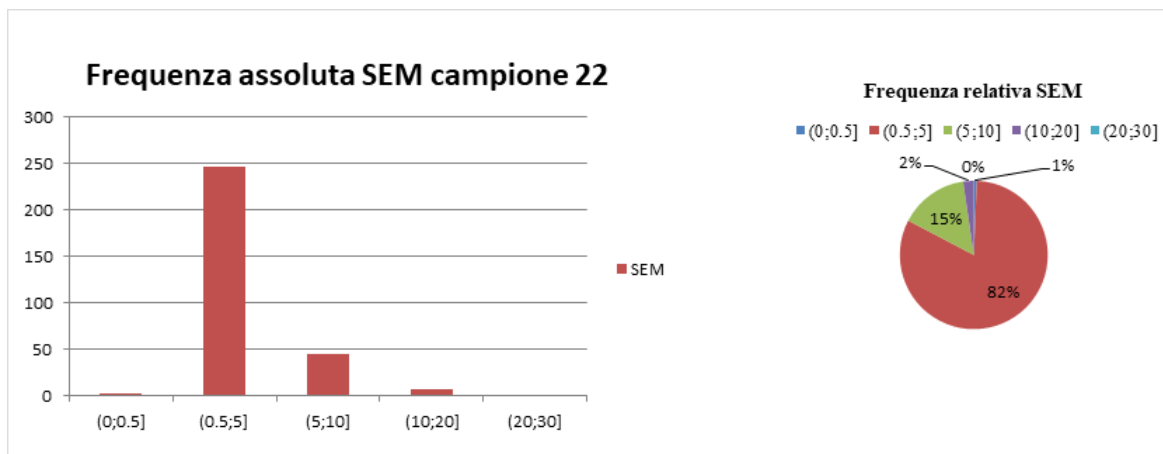


Figura 39 Distribuzione assoluta e relativa dei diametri del campione 22 nei cinque intervalli definiti

In generale per tutti i campioni analizzati al SEM, nessuna misura effettuata ricade nel range 20-30 μm. Al contrario, una piccola percentuale (1-2%) dei diametri ottenuti tramite microscopia ottica a contrasto di fase risulta appartenente a tale range. Inoltre nessuna delle fibre misurate al MOCF appartiene all'intervallo 0-0.5 μm, condizione, invece, verificata su ogni campione per quelle determinate mediante microscopia elettronica a scansione.

Nella Tabella 18 seguente sono riportati i valori massimi e minimi di misura del diametro riferiti al singolo campione.

Tabella 18 Valore del diametro massimo e minimo misurato per ogni campione

	Campione 33		Campione 10		Campione 29		Campione 62		Campione 22	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
SEM	15.26	0.36	15.52	0.27	18.64	0.26	21.06	0.35	18.85	0.38
MOCF	23.14	1.41	28.26	0.89	25.77	1.05	28.99	0.98	-	-

La variazione del diametro geometrico medio ponderato sulla lunghezza delle FAV, determinato attraverso le due tecniche strumentali adoperate, può essere imputabile a:

- Differente modalità di preparazione: l'assenza di fibre di dimensioni maggiori a 20 μm nell'analisi al SEM può essere dovuta al salto delle medesime durante la fase di taglio della membrana o alla loro sedimentazione nella soluzione;
- Alla differente risoluzione degli strumenti ;
- Agli errori soggettivi durante la misurazione dei diametri.

Per quanto concerne l'ultimo punto, si è cercato di stimare l'ordine di grandezza di tali errori soggettivi mediante il calcolo dell'errore standard riferito a 100 misure effettuate sempre su una

stessa fibra appartenente al campione 10. L'errore standard è riportato in Tabella 19 e può essere applicato alle misure effettuate su tutti i campioni di FAV.

Tabella 19 Calcolo dell'imprecisione correlata ad ogni misura

Media	Deviazione standard	Errore standard
0.48	0.07	0.01

È stata successivamente valutata l'incidenza della presenza delle fibre più spesse e meno spesse ($< 0.5\mu\text{m}$) nel calcolo del DLG-2ES per entrambe le tipologie di microscopia. I risultati riportati nelle Tabelle, mostrano come la variazione di tale parametro sia maggiore per il MOCF e quindi per le fibre più spesse ($>20\mu\text{m}$).

Tabella 20 Incidenza delle fibre spesse nel calcolo del DLG-2ES

	Confronto MOCF con e senza fibre spesse			
	campione10	campione 62	campione 29	campione 33
DLG-2EScon (μm)	4.14	5.95	5.54	4.55
DLG-2ESsen (μm)	4.036	5.85	5.37	4.5
Numero fibre grosse	5	4	7	2
Diff	0.104	0.1	0.17	0.05

Tabella 21 Incidenza delle fibre sottili nel calcolo del DLG-2ES

	Confronto SEM con e senza fibre sottili			
	campione10	campione 62	campione 29	campione 33
DLG-2EScon (μm)	1.95	4.6	1.79	1.88
DLG-2ESsen (μm)	2.125	4.64	1.9	1.92
Numero fibre sottili	13	1	10	4
Diff	0.175	0.04	0.11	0.04

5.5 Conclusioni

Basandosi sui risultati sperimentali ottenuti, è possibile affermare che la metodologia di analisi delle FAV mediante microscopia ottica a contrasto di fase è piuttosto valida per la classificazione di cancerogenicità del materiale. Per la normativa vigente infatti, più che la determinazione del valore esatto del DLG-2ES, è importante stabilire se il parametro in questione risulti maggiore o minore di $6\mu\text{m}$.

Per tutti i campioni analizzati il diametro medio geometrico ponderato sulla lunghezza delle FAV risulta inferiore al limite definito e coerente con i risultati ottenuti mediante il microscopio elettronico a scansione. Le due tecniche sono da considerarsi equivalenti.

È possibile dunque adottare la metodologia MOCF come alternativa a quella proposta nelle linee guide europee, riducendo i tempi di analisi legati soprattutto alla fase di preparazione del campione e i costi di investimento per l'acquisto di uno strumento molto oneroso quale il SEM.

Bibliografia

1. **Assuncao J., Corn M.** The effects of milling on diameters and lengths of fibrous glass and chrysotile asbestos fibers. *Am. ind. Hyg. Assoc. J.* 1975;36:811–819
2. **Balzer J.L., Cooper W.C., Fowler D.P.** Fibrous glass-lined air transmission systems: An assessment of their environmental effects. *Am. ind. Hyg. Assoc. J.* 1971;32:512–518.
3. **Balzer, J.L.** (1976) Environmental data: Airborne concentrations found in various operations. In: *Occupational Exposure to Fibrous Glass, Proceedings of a Symposium*, College Park, Maryland, June 26–27, 1974, Washington, DC, U.S. Department of Health, Education and Welfare, pp. 83–89
4. **Cavariani F., Silvestri S.** - “Lavoro e salute. Le fibre artificiali vetrose.”
5. **Cherrie J., Krantz S., Schneider T., Öhberg I., Kamstrup O., Linander W.** An experimental simulation of an early rock wool/slag wool production process. *Ann. occup. Hyg.* 1987;31:583–593
6. **Cholak J., Schafer L.J.** Erosion of fibers from installed fibrous-glass ducts. *Arch. environ. Health.* 1971;22:220–229 cohort of U.S. man-made mineral fibre workers. *Ann. occup. Hyg.*, 31, 625–656
7. **Dodgson, J., Harrison, G.E., Cherrie, J.W. & Sneddon, E.** (1987b) *Assessment of Airborne Mineral Wool Fibres in Domestic Houses (Report TM/87/18)*, Edinburgh, UK, Environmental Branch, Institute of Occupational Medicine
8. **EIPPCB (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau)** (2000) *Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry*, Seville, Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies (<http://eippcb.jrc.es>)
9. **Enterline, P.E., Marsh, G.M. & Esmen, N.A.** (1983) Respiratory disease among workers exposed to man-made mineral fibers. *Am. Rev. respir. Dis.*, 128, 1–7.
10. **Enterline, P.E., Marsh, G.M., Henderson, V. & Callahan, C.** (1987) Mortality update of a
11. **Fischer, M.** (1993) Benefits and risks from MMMF in indoor air. In: Kalliokoski, P., Jantunen, M. & Seppänen, O., *Indoor Air, 1993 Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Volume 4*, Helsinki, Jyväskylä, Finland, Gummerus, Oy, pp. 27–31.
12. **Friedrichs, K.-H., Höhr, D. & Grover, Y.P.** (1983) [Results from non-source-related emission measurements of fibres in the Federal Republic of Germany.] In: Reinisch, D., Schneider, H.W. & Birkner, K.F., eds, *Fibrous Dusts Measurement, Effects, Prevention (VDI-Berichte 475)*, Dusseldorf, VDI-Verlag, pp.113–116 (in German)
13. **Gaudichet, A., Petit, G., Billon-Galland, M.A. & Dufour, G.** (1989) Levels of atmospheric pollution by man-made mineral fibres in buildings. In: Bignon, J., Peto, J. & Saracci, R., eds, *Non-occupational Exposure to Mineral Fibres (IARC Scientific Publication No. 90)*, Lyon, IARC Press, pp. 291–298.
14. **GIF** – “ Le fibre artificiali vetrose: classificazione, esposizione, danni per la salute. Risultati di uno studio nazionale.”
15. **GIF** - “ Classificazione di MMVFs, determinazione dei diametri e controllo fra laboratori- studio sull’applicazione di metodi microscopici alla determinazione del diametro medio delle MMVFs ai fini della verifica del requisito previsto dalla nota R del DM 1.9.98.”

16. **Goldmann, D. & Kruger, D.** (1989) *Abschlussbericht über die Messungen und Ergebnisse des Immissions — Messprogrammes Berlin (West) (Technischer Bericht nr D-89/185), Berlin, Technischer Überwachungs — Verein Ev*
17. **Gruppo Interregionale Fibre** – “Fibre artificiali vetrose: aspetti generali, classificazione ed etichettatura, normativa correlata.”
18. **Höhr D.** [Investigations by means of transmission electron microscopy (TEM): Fibrous particles in ambient air.] *Reinhalt. Luft.* 1985;45:171–174. in German)
19. **IARC (1988) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Vol. 43, Man-made Mineral Fibres and Radon, Lyon, IARCPress, pp. 33–171**
20. **Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans- Volume 81, Man-Made Vitreous Fibres**
21. **Iburg J., Marfels H., Spurny K.** [Measurements of fibrous dusts in ambient air of the Federal Republic of Germany. V. Measurements of three different locations in the region of Bayreuth.] *Staub-Reinhalt Luft.* 1987;47:271–274. in German)
22. **Io scelgo la sicurezza. Regione Piemonte. Bollettino regionale sulla salute e sicurezza nei luoghi di lavoro. Le fibre artificiali vetrose.**
23. **J. Laskowski, J. Young, R. Gray, R. Acheson, S.D. Forder** The identity, development and quantification of phases in devitrified, commercial-grade, aluminosilicate, refractory ceramic fibres: an X-ray powder diffractometry study
24. **Jacob T.R., Hadley J.G., Bender J.R., Eastes W.** Airborne glass fiber concentrations during manufacturing operations involving glass wool insulation. *Am. ind. Hyg. Assoc. J.* 1993;54:320–326
25. **Jacob T.R., Hadley J.G., Bender J.R., Eastes W.** Airborne glass fiber concentrations during installation of residential insulation. *Am. ind. Hyg. Assoc. J.* 1992;53:519–523
26. **Jaffrey T.S.A.M., Rood A.P., Llewellyn J.W., Wilson A.J.** Levels of airborne man-made mineral fibres in UK dwellings. II. Fibre levels during and after some disturbance of loft insulation. *Atmosph. Environ.* 1990;24A:143–146.
27. **Kauppinen T., Toikkanen J., Pedersen D., Young R., Ahrens W., Boffetta P., Hansen J., Kromhout H., Maqueda Blasco J., Mirabelli D., de la Orden-Rivera V., Pannett B., Plato N., Savela A., Vincent R., Kogevinas M.** Occupational exposure to carcinogens in the European Union. *Occup. environ. Med.* 2000;57:10–18
28. **Lanting, R.W. & Den Boeft, J.** (1983) Ambient air concentrations of mineral fibers in the Netherlands. In: Reinisch, D., Schneider, H.W. & Birkner, K.F., eds, *Fibrous Dusts — Measurement, Effects, Prevention (VDI-Berichte 475)*, Dusseldorf, VDI-Verlag, pp. 123–128.
29. **Le fibre artificiali vetrose (FAV): Linee guida per l'applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizione e le misure di prevenzione per la tutela della salute – Aggiornamento 2016**
30. **Linee guida per la bonifica dei manufatti in posa contenenti Fibre Vetrose Artificiali**
31. **Marchant G.E., Amen M.A., Bullock C.H., Carter C.M., Johnson K.A., Reynolds J.W., Connelly F.R., Crane A.E.** A synthetic vitreous fibre (SVF) occupational exposure database: Implementing the SVF health and safety partnership program. *Appl. occup. environ. Hyg.* 2002;17:276–285

32. **Marianne Geiser, Matthias Matter, Isabelle Maye, Vinzenz Im Hof, Peter Gehr and Samuel Schurch**-“Influence of Air Geometry and Surface on the Retention of Man-Made Vitreous Fibers (MMVF 10a).-
33. **Marsh, G.M., Youk, A.O., Stone, R.A., Buchanich, J.M., Gula, M.J., Smith, T.J. & Quinn, M.M.** (2001a) Historical cohort study of US man-made vitreous fiber production workers. I. 1992 fiberglass cohort follow-up: Initial findings. *J. occup. environ. Med.*, 43, 741–756.
34. **Maxim L.D., Allshouse J.N., Chen S.H., Treadway J.C., Venturin D.E.** Workplace monitoring of refractory ceramic fiber in the United States. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2000a;32:293–309
35. **Maxim L.D., Allshouse J.N., Kelly W.P., Walters T., Waugh R.** A multiyear workplace-monitoring program for refractory ceramic fibers: Findings and conclusions. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 1997;26:156–171
36. **Maxim L.D., Kelly W.P., Walters T., Waugh R.** A multiyear workplace-monitoring program for refractory ceramic fibers. *Regulat. Toxicol. Pharmacol.* 1994;20:S200–S215
37. **Nielsen, O.** (1987) Man made mineral fibers in the indoor climate caused by ceiling of man-made mineral wool. In: Seifert, B., Esdorn, H., Fisher, M., Rüdén, H. & Wegner, J., eds, *Indoor Air, 1987, Proceedings of the 4th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol. 1*, Berlin, Institute of Water, Soil and Air Hygiene, pp. 580–583.
38. **NIOSH**- “Criteria for a recommended Standard – Occupational Exposure to Refractory Ceramic Fibres”
39. **Noack, K.H. & Böckler-Klusemann, M.** (1993) [Asbestos in the Environment.] In: Grohmann, D. & Sonnenschein, G., eds, *Asbest (Special Edition of the Newsletter ‘Working Safety’)*, Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft, Bielefeld, Bielefelder Verlagsanstalt (in German)
40. **Ottery, J., Cherrie, J.W., Dodgson, J. & Harrison, G.E.** (1984) A summary report on the environmental conditions at 13 European MMMF plants. In: *Biological Effects of Man-Made Mineral Fibres (Proceedings of a WHO/IARC Conference)*, Vol. 1, Copenhagen, World Health Organization, pp. 83–117
41. **R.C. Brown, E.A. Sara, J.A. Hoskins, C.E. Evans, J. Young, J.J. Laskowski, R. Acheson, S.D. Forder, A.P. Rood** **The effects of heating and devitrification on the structure and biological activity of aluminosilicate refractory ceramic fibres.**
42. **SCOEL**-Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for MMVF 10
43. **Rindel A.C., Bach E., Breum N.O., Hugod E., Schneider T.** Correlating health effect with indoor air quality in kindergartens. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 1987;59:363–373.
44. **Rödelsperger, K., Teichert, U., Marfels, H., Spurny, K., Arhelger, R. & Weitowitz, H.-J.** (1989) Measurement of inorganic fibrous particulates in ambient air and indoors with the scanning electron microscope. In: Bignon, J., Peto, J. & Saracci, R., eds, *Non-Occupational Exposure to Mineral Fibres (IARC Scientific Publication No. 90)*, Lyon, IARC Press, pp. 361–366.
45. **Saracci, R., Simonato, L., Acheson, E.D., Andersen, A., Bertazzi, P.A., Claude, J., Charnay, N., Estève, J., Frentzel-Beyme, R.R., Gardner, M.J., Jensen, O.M., Maasing, R.,**

Olsen,
J.H.,

- Teppo, L.H.I., Westerholm, P. & Zocchetti, C.** (1984) Mortality and incidence of cancer of workers in the man made vitreous fibres producing industry: An international investigation at European plants. *Br. J. ind. Med.*, 41, 425–436. 13
46. **Schneider T.** Man-made mineral fibres and other fibres in the air and settled dust. *Environ. int.* 1986;12:61–65
 47. **Schneider T., Burdett G., Martinon L., Brochard P., Guillemin M., Teichert U., Draeger U.** Ubiquitous fiber exposure in selected sampling sites in Europe. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1996;22:274–284
 48. **Schneider T., Nielsen O., Bredsdorff P., Linde P.** Dust in buildings with man-made mineral fiber ceiling boards. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1990;16:434–439
 49. **Schnittger, J.** (1993) [Measurement and identification of inorganic fibres in ambient air.] In: *Faserförmige Stäube Vorschriften, Wirkungen, Messung, Minderung* (VDI Berichte No. 1075), Düsseldorf, Verein Deutscher Ingenieure Verlag, pp. 283–295 (in German)
 50. **Skov P., Valbjørn O., the Danish Indoor Climate Study Group.** The ‘sick’ building syndrome in office environment: The Danish Town Hall study. *Environ. Int.* 1987;13:339–349.
 51. **The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).** Threshold Limit Values (TLVs) for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices (BEIs) - 2013 www.acgih.org
 52. **Tiesler, H. & Draeger, U.** (1993) Measurement and identification of insulation product-related fibres in contrast to ubiquitous fibres. In: Kalliokoski, P., Jantunen, M. & Seppänen, O., *Indoor Air 1993 Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Vol. 4, Helsinki, Jyväskylä, Finland, Gummerus, Oy, pp. 111–116
 53. **Tiesler, H., Draeger, U. & Rogge, D.** (1993) Emission of fibrous particles from installed insulation mineral wool products. In: Kalliokoski, P., Jantunen, M. & Seppänen, O., *Indoor Air 1993 Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Vol. 4, Helsinki, Jyväskylä, Finland, Gummerus, Oy, pp. 117–121
 54. **TIMA (Thermal Insulation Manufacturers Association)** (1993) *Man-made Vitreous Fibers: Nomenclature, Chemical and Physical Properties*, 4th Ed., Eastes, W., ed., Nomenclature Committee of Thermal Insulation Manufacturers’ Association, Refractory Ceramic Fibers Coalition (RCFC), Washington, DC
 55. **Van der Wal J.F., Ebens R., Tempelman J.** Man-made mineral fibres in homes caused by thermal insulation. *Atmos. Environ.* 1987;21:13–19

Ringraziamenti

Ringrazio la mia relatrice, Prof.ssa Paola Marini, per avermi guidato durante tutto il lungo periodo di preparazione di questa tesi, per essere stata disponibile e presente ogni qualvolta avessi avuto bisogno del suo aiuto. Per la pazienza avuta nei confronti delle infinite email di cui l'ho inondata e per il suo essere gioviale che mi ha permesso di affrontare le cose con meno ansia e più serenità.

Ringrazio tutte le persone che in qualche modo hanno contribuito alla realizzazione di questa tesi: Carla Celozzi e Vanni Martignoli per avermi illustrato come approcciarsi al problema delle FAV durante le fasi di indagine preliminare, Giovanna Zanetti per avermi fornito un enorme supporto durante la fase di realizzazione dei campioni in laboratorio, Claudio De Regibus per avermi insegnato ad utilizzare la strumentazione necessaria e Oliviero Baietto per avere sempre chiarito i miliardi di dubbi sorti durante la fase di elaborazione dei risultati.

Il ringraziamento più grande va alla mia famiglia che mi ha permesso di essere qui oggi. Ringrazio loro per i sacrifici fatti, per aver sempre creduto in me e per avermi supportato in tutte le scelte. Mamma, che riesce a dimostrare il suo immenso amore in ogni cosa che fa, dolce e forte, esempio di semplicità e genuinità. Papà, che si augura per me un futuro ricco di soddisfazioni e ambizioni, non parla molto ma riesce a trasmettermi il suo affetto con sguardi e piccoli gesti. Charmy, mia sorella, quella che non ho scelto ma la cui scelta ha cambiato la mia vita; se oggi posso ritenermi così fortunata in gran parte è merito suo. Siamo tanto diverse, con caratteri talvolta opposti ma sempre presenti l'una per l'altra nel momento del bisogno.

Ringrazio i miei colleghi, per aver condiviso con me questi tre anni a Torino. In particolare Tiziana e Simone, non solo colleghi ma anche amici, sempre disponibili ad aiutare nello studio ma anche nella vita. Compagni di avventure e grandi risate che mi hanno fatto sentire meno la mancanza di casa.

Ringrazio poi quella che è per me la mia seconda casa, le mie amiche di sempre, quelle con la A maiuscola. Potremmo essere lontane migliaia di km e non vederci per mesi, ma ogni qual volta ci ritroveremo nello stesso posto, nulla sarà cambiato. Un legame indissolubile nel tempo e nello spazio, onesto, puro e raro.

Angela, tra tutte la più responsabile e giudiziosa. Insieme abbiamo condiviso gli anni più belli dell'adolescenza e anche se crescendo i momenti di condivisione sono diventati sempre meno l'affetto che ci unisce non è mai scemato.

Claudia, esempio di forza, intraprendenza e coraggio. Dal liceo in poi qualsiasi traguardo l'abbiamo raggiunto insieme, camminando sempre fianco a fianco e non abbandonandoci mai. Punto fermo e grande certezza nella mia vita.

Fabrizia, semplice, genuina e solare, buona come poche persone al mondo. Se sei triste, lei e la sua allegria contagiosa sono la migliore cura. Non importa come, ma riuscirà sempre a riportarti il sorriso.

Federica, l'amica con la quale posso stare in silenzio senza sentirmi a disagio. Forza della natura, che non chiede nulla ma è pronta a dare tutto. Lei ti proteggerà sempre, non importa se sbagli, sarà sempre dalla tua parte.

Manuela, compagna di vita, ci siamo scelte con uno sguardo prima ancora di conoscerci e da allora non ci siamo più lasciate, siamo cresciute e maturate insieme. Con lei puoi parlare di tutto, ti ascolterà, capirà e rassicurerà con infinita dolcezza.

Infine, ma non per importanza, ringrazio Giuseppe. Probabilmente lui, più di tutti, è stato vittima dei miei continui sbalzi di umore durante la redazione di questa tesi e nonostante tutto non ha mai smesso di starmi vicino. Lo ringrazio per la pazienza, la capacità di essere sempre presente nonostante la distanza fisica ma soprattutto perché crede in me molto di più di quanto non lo faccia io stessa.