

*L'applicazione dei Regolamenti  
REACH e CLP  
nel settore della Ceramica Sanitaria*

**La silice cristallina respirabile: la classificazione della  
pericolosità e le evoluzioni in tema di esposizioni  
professionali**

***Ludovica Malaguti Aliberti***

**Istituto Superiore di Sanità**

***REACHCeramicaSanitaria***

**Silice, o diossido di silice ( $\text{SiO}_2$ ), è un minerale, elemento del gruppo IV, che si ritrova in natura sia in forma cristallina che amorfa**



**la forma cristallina più abbondante è rappresentata dal quarzo, che spesso viene utilizzato per rappresentare tutte le forme di silice (NIOSH, 2002)**



**La silice libera cristallina è stata identificata come molto pericolosa per la salute (quando inalata) (IARC vol 100C 2012)**

# Respirable Crystalline Silica (RCS)

International Agency for Research on Cancer

**Crystalline silica:**

▣ **Cristobalite**

CAS No.: 14464-46-1

▣ **Quartz**

CAS No.: 14808-60-7

▣ **Tripoli**

CAS No.: 1317-95-9

▣ **Tridymite**

CAS No.: 15468-32-3

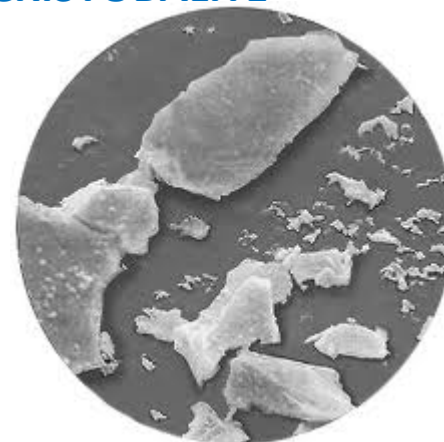


World Health  
Organization

IARC: Human carcinogenicity data

Volume 100c:

**SILICA DUST, CRYSTALLINE,  
IN THE FORM  
OF QUARTZ OR CRISTOBALITE**



**REACH**Ceramica Sanitaria

**Table 1.1 Nomenclature, CAS numbers, and classification of silica forms with selected physical and chemical properties**

Name	CAS No.	Basic Formula	Classification	Synonyms	Properties
Silica	7631-86-9	SiO <sub>2</sub>	α-quartz, β-quartz; α-tridymite, β1-tridymite, β2-tridymite; α-cristobalite, β-cristobalite; coesite; stishovite; moganite		<u>Structure</u> : crystalline, amorphous, cryptocrystalline <u>Molecular weight</u> : 60.1 <u>Solubility</u> : poorly soluble in water at 20 °C and most acids; increases with temperature and pH <u>Reactivity</u> : reacts with alkaline aqueous solutions, with hydrofluoric acid (to produce silicon tetrafluoride gas), and catechol
<b>Crystalline Silica</b>					
Cristobalite	14464-46-1		α-cristobalite, β-cristobalite		
Quartz	14808-60-7		α-quartz, β-quartz	α-quartz: agate; chalcedony; chert; flint; jasper; novaculite; quartzite; sandstone; silica sand; tripoli	<u>Solubility</u> : 6–11 µg/cm <sup>3</sup> (6–11 ppm) at room temperature; slightly soluble in body fluids <u>Thermodynamic properties</u> : melts to a glass; coefficient of expansion by heat—lowest of any known substance
Tripoli	1317-95-9				
Tridymite	15468-32-3		α-tridymite, β1-tridymite, β2- tridymite		

From [IARC \(1997\)](#), [NIOSH \(2002\)](#), [NTP \(2005\)](#)

In 2010, the IARC monograph 100C included cristobalite and quartz as certain carcinogenic to humans (category 1). This IARC revision has not yet been considered at the legislative level due to unclassified RCS in the forms of



**quartz** (CAS no. 14808-60-7, EC number 238-878-4)

and



**cristobalite** (CAS no. 14464-46-1, EC number 238-455-4)

## Classificazione IARC

Gruppo 1 cancerogeno per l'uomo

Gruppo 2A probabile cancerogeno per l'uomo

Gruppo 2B possibile cancerogeno per l'uomo

Gruppo 3 non classificabile come cancerogeno per l'uomo

Gruppo 4 probabile non cancerogeno per l'uomo

Group 1	<i>Carcinogenic to humans</i>	119 agents
Group 2A	<i>Probably carcinogenic to humans</i>	81
Group 2B	<i>Possibly carcinogenic to humans</i>	292
Group 3	<i>Not classifiable as to its carcinogenicity to humans</i>	505
Group 4	<i>Probably not</i>	1

## Polimorfi cristallini

### Silice cristallina

Quarzo \*  
Cristobalite \*  
Coesite  
Stishovite  
Tridimite

\*: tossicità accertata

### Silice amorfa

- Origine biologica terra di diatomee
- Origine vulcanica silice vetrosa

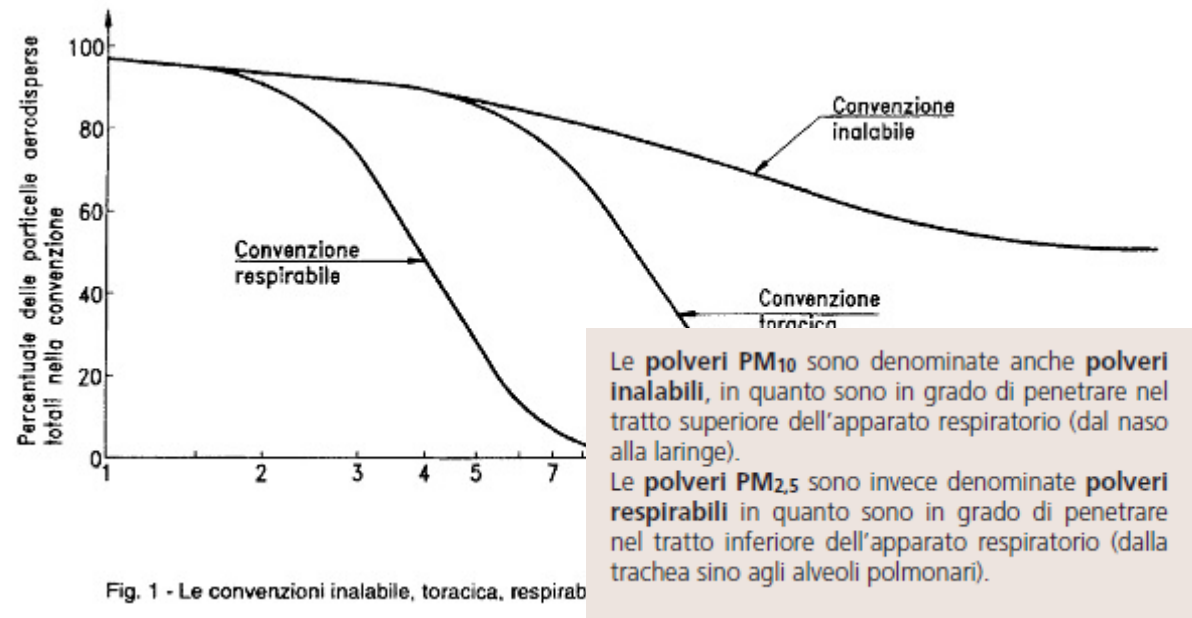
Tossicità  
Meccanismo d'azione

### Le lavorazioni possono produrre:

- Frantumazione dei cristalli con produzione di polveri respirabili
- Inserimento di ioni metallici nella struttura cristallina
- Disvelamento sulla superficie del cristallo di ioni metallici

**REACH** *Ceramica Sanitaria*

La pericolosità delle polveri è inversamente proporzionale alle loro dimensioni: infatti al diminuire della loro dimensione, maggiore è la capacità di penetrare nei polmoni.



La **frazione inalabile** è rappresentata da una sospensione di particelle di vario diametro (generalmente compreso tra i 10 e i 100 micron) le cui dimensioni sono tali da determinare l'interazione con l'apparato respiratorio umano. La **frazione respirabile** è rappresentata da una sospensione di particelle con classe granulometrica (generalmente < 4 micron) tale da raggiungere, per effetto dei moti respiratori, la parte non ciliata del polmone (zona alveolare). Le polveri inalabili sono definite anche "totali" in quanto durante il loro campionamento non vengono in alcun modo frazionate. La norma **UNI EN 481** differenzia tre tipologie di frazioni di polveri in base alla loro dimensione:

## Tossicità fattori principali e meccanismi di azione

La tossicità della particella di silice in contatto con le cellule può essere influenzata da diversi fattori:

- Cristallinità e loro aggregazione (polveri)
- Origine diversa (quarzo, tridimite...)
- Idrofilia (riscaldamento = minore reattività)
- Superfici di taglio
- Contaminanti di superficie
- Quantità

Produzione di radicali liberi che può essere influenzata dalla presenza di metalli

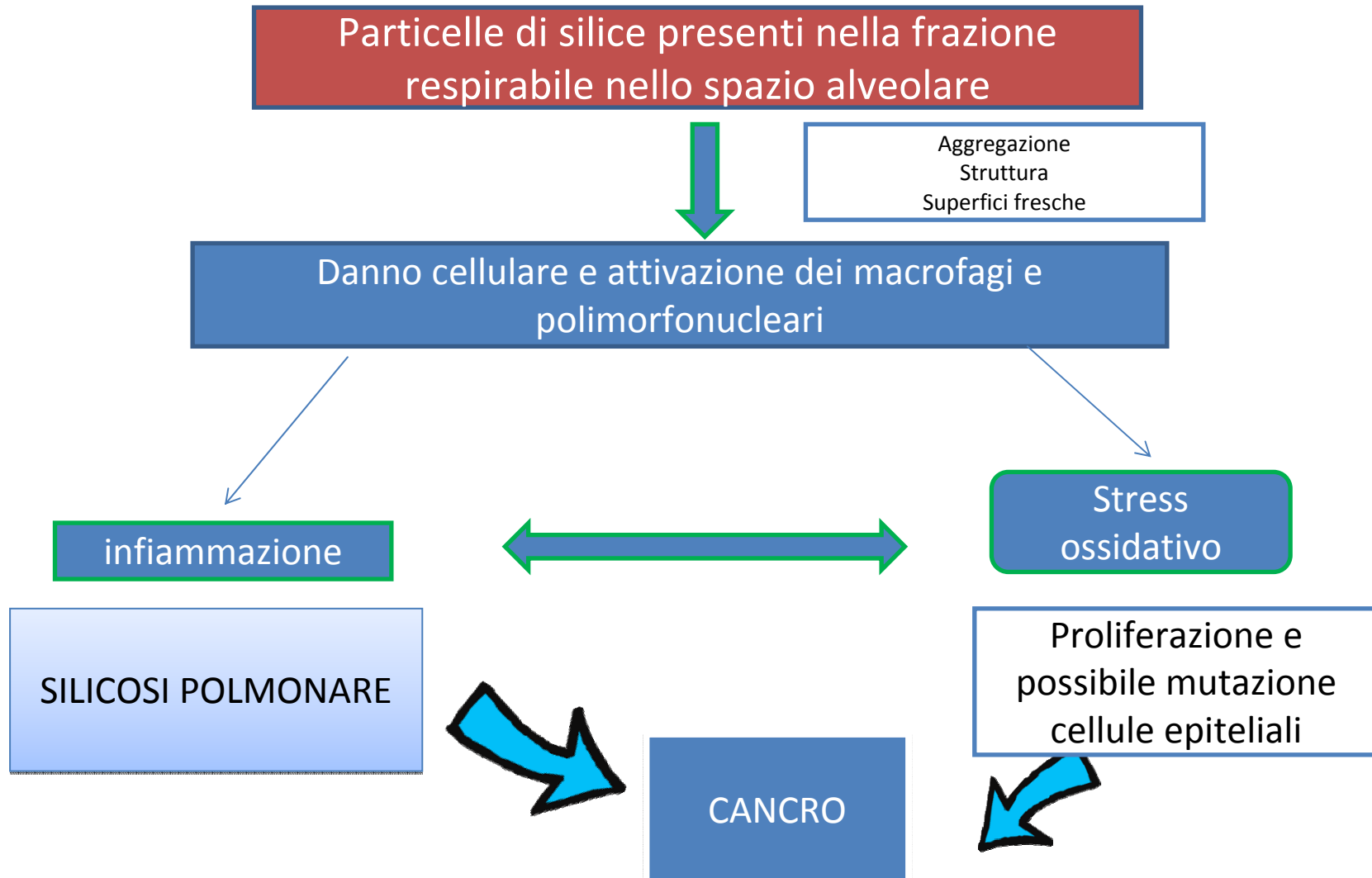
Produzione di radicali liberi

Presenza di metalli può derivare da processi tipo la macinazione

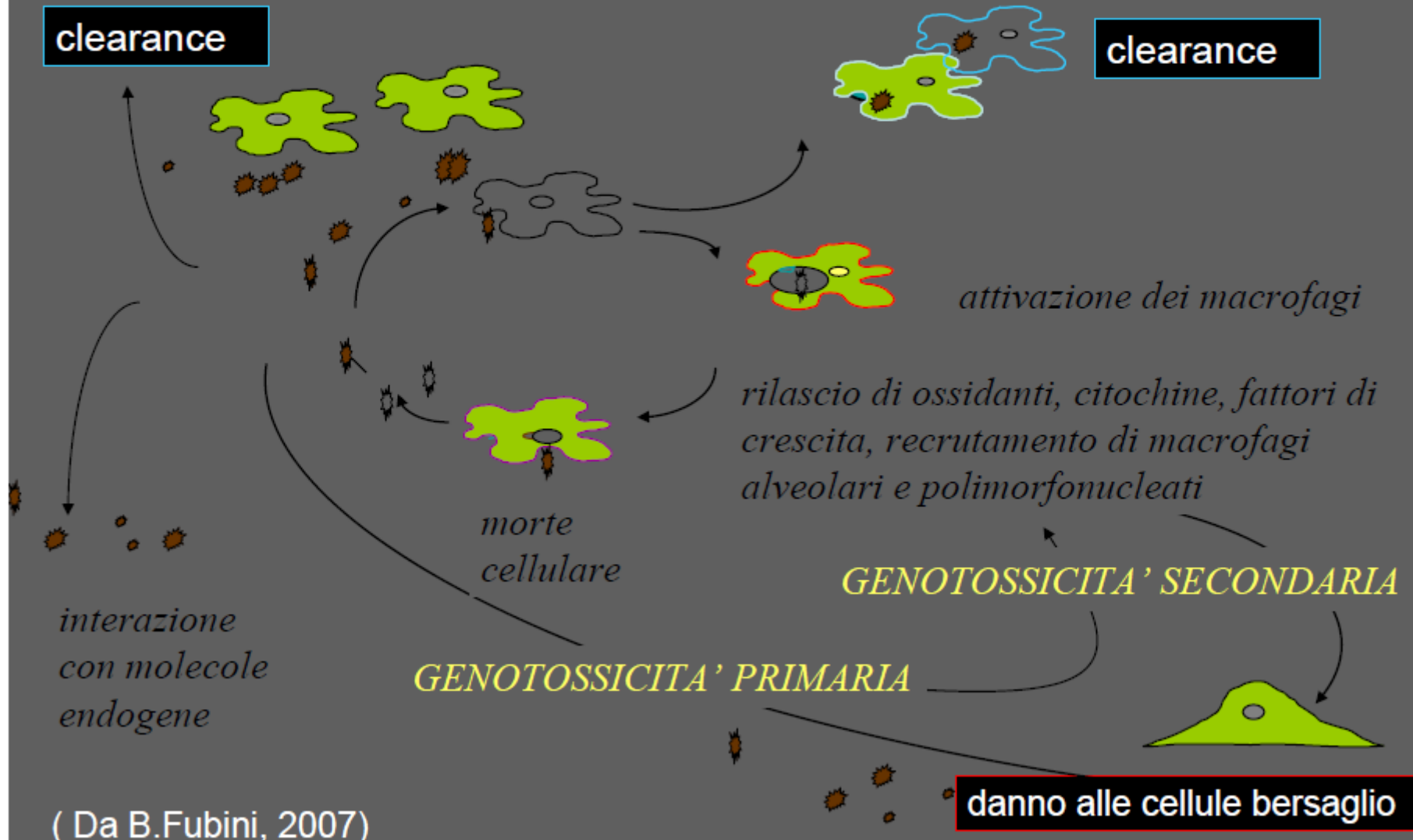
Questi fattori possono giustificare le differenze nelle evidenze sugli effetti sulla salute (cancer / silicosis).

# Tossicità della frazione respirabile della silice

## Meccanismi d'azione



# inalazione di particelle di silice: genotossicità primaria e secondaria



( Da B.Fubini, 2007)

Regolamento REACH



Registrazione (esenzione Allegato V)

Esenzione dall'obbligo di registrazione  
Voce 7: Le seguenti sostanze presenti in natura se non chimicamente modificate, minerali, minerali metallici, concentrati di minerali metallici, clinker/cemento, ecc.

Regolamento CLP



Classificazione  
autoclassificazione

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

*REACH* Ceramica Sanitaria

CATEGORIA	VOCI	TOTALE AZIENDE	CONSORZI	TOT AZIENDE
STOT RE 1	13	441	5	353
STOT RE 2	25	291	7	273
CARC 1 A	8	130	5	126
CARC 1 A + STOT SE 1	3	29	1	27
CARC 1A + STOT RE 1	1	19	1	19
CARC 2	1	1		
ACUTE TOX 4 + CARC 2	4	174	3	173
STOT SE 3	1	1		
EYE IRRIT 2 STOT SE 3	1	3	1	3
NC	24	73	6	53

C  
R  
I  
S  
T  
O  
B  
A  
L  
I  
T  
E

Categoria	Notifiche	Tot azienda	Consorzi	Num. Aziende
STOT RE 1	65	561	13	508
STOT RE 2	89	568	29	508
ACUTE TOX 4	3	3		
ACUTE TOX4 + MUTA 2 + CANC 2	2	52	2	53
ACUTE TOX4 + STOT RE2	9	185	2	178
ACUTE TOX4 + STOT RE1	1	12	1	12
ACUTE TOX4 + EYE IRR 2 + CARC 1 A	1	1		
EYE IRR2	2	2		
EYE IRR2 + SJIN IRR2 + STOT SE2 + STOT RE2	1	1		

Q  
u  
a  
r  
z  
o

## Substance information

Infocards are automatically generated based on industry data. [What is an infocard?](#)

### Cristobalite

Other names: [Regulatory process names \[2\]](#) [IUPAC names \[11\]](#)

Substance identity	Hazard classification & labelling	Properties of concern
<p><a href="#">EC / List no.:</a> 238-455-4</p> <p><a href="#">CAS no.:</a> 14464-46-1</p> <p><a href="#">Mol. formula:</a> O2Si</p>	<p></p> <p><b>Danger!</b> According to the classification provided by companies to ECHA in <b>CLP notifications</b> this substance causes damage to organs through prolonged or repeated exposure, may cause cancer, is suspected of causing cancer and is harmful if inhaled.</p> <p>At least one company has indicated that the substance classification is affected by impurities or additives.</p>	<p></p>

about INFOCARD - Last updated: :

## Substance information

Infocards are automatically generated based on industry data. [What is an infocard?](#)

RSS

### Quartz (SiO2)

Other names: [Regulatory process names \[2\]](#) [Other names \[1\]](#) [IUPAC names \[32\]](#)

Substance identity	Hazard classification & labelling	Properties of concern
<p><a href="#">EC / List no.:</a> 238-878-4</p> <p><a href="#">CAS no.:</a> 14808-60-7</p> <p><a href="#">Mol. formula:</a></p>	<p></p> <p><b>Danger!</b> According to the classification provided by companies to ECHA in <b>CLP notifications</b> this substance causes damage to organs through prolonged or repeated exposure and may cause cancer.</p> <p>At least one company has indicated that the substance classification is affected by impurities or additives.</p>	<p></p>

about INFOCARD - Last updated: 24/11/2017

## Current CLH intentions

- [Registry of Intentions](#)

### Substance Details



<b>Name</b>	crystalline silica: quartz (SiO <sub>2</sub> ); [1] tridymite; [2] cristobalite; [3]
<b>EC Number</b>	238-878-4 239-487-1 238-455-4
<b>CAS Number</b>	14808-60-7 15468-32-3 14464-46-1
<b>Expected date of submission</b>	31/01/2018
<b>Dossier intended by</b>	France
<b>Email address of dossier submitter (if provided by the dossier submitter)</b>	
<b>Notification date</b>	05/02/2016
<b>Other identifier</b>	
<b>Other substance information relevant for CLH</b>	
<b>CLP Annex VI Index Number</b>	
<b>Current entry in Annex VI of CLP Regulation</b>	none
<b>Proposed future entry in Annex VI of CLP Regulation by the dossier submitter</b> 	Carcinogenicity
<b>Regulatory programme</b>	Other substance
<b>Other remarks</b>	

# D.M. 10 giugno 2014

## ESPOSIZIONE A SILICE LIBERA CRISTALLINA

### Lista I

Malattie la cui origine lavorativa è di elevata probabilità



- Silicosi polmonare
- Cancro del polmone

### Lista II

Malattie la cui origine lavorativa è di limitata probabilità



- Malattie autoimmuni:
- sclerodermia
- Artrite
- Lupus Eritematoso Sistemico

### Lista III

Malattie la cui origine lavorativa è possibile



- vasculite
- Wegener's Granulomatosis

## Proposta Direttiva 16 maggio 2016

**articolo 1:** nell'allegato I si aggiunge la seguente lavorazione:  
Lavorazioni che espongono a Polveri contenenti Silice Cristallina Respirabile generata dai processi lavorativi

- Nell'Allegato I della direttiva si parla di *Respirable Crystalline Silica* (RCS) come "frazione respirabile della polvere contenente silice libera cristallina generata durante i processi industriali".

## Classificazione silice

- La valutazione degli effetti sulla salute umana dell'esposizione a SLC ha subito nel tempo una evoluzione in corrispondenza del progredire delle conoscenze scientifiche.
- Gli studi hanno identificato le esposizioni professionali croniche a polveri respirabili come cause di un effetto potenziale sulla salute ed enfatizzato il ruolo della frazione respirabile anche nello studio di *endpoint* quali le malattie polmonari ostruttive croniche, le patologie tumorali polmonari e le patologie autoimmuni.
- **La impossibilità di attribuire una classificazione armonizzata secondo CLP alla lavorazione / esposizione permette alla Commissione di definire la esposizione a polveri respirabili contenenti Silice libera cristallina cancerogena sulla base degli studi osservati e quindi di inserirla nell'allegato I della direttiva (andrà ad alimentare l'allegato 42 del D.lgs. 81/08)**

## Direttiva 2004/37/CE sulla protezione di lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti cancerogeni o mutageni durante il lavoro

- Includere *nell'allegato I* della direttiva, lavori comportanti esposizione alla polvere di silice cristallina respirabile generata da un procedimento di lavorazione e stabilire un valore limite corrispondente nell'allegato III.
- Stabilire nell'allegato III valori limite per 11 agenti cancerogeni supplementari.
- Rivedere i valori limite vigenti per le polveri di legno duro e il cloruro di vinile monomero alla luce dei dati scientifici disponibili.

## IOELV vs BOELV

- Direttiva agenti chimici: IOELV Indicative Occupational Exposure Limit Value
- Direttiva cancerogeni: BOELV Binding Occupational Exposure Limit Value
- Gli IOELV possono essere modificati dagli Stati Membri in relazione a valutazioni socioeconomiche giustificate anche con valori meno restrittivi
- I BOELV devono essere obbligatoriamente recepiti negli Stati Membri che possono eventualmente conservare propri limiti più restrittivi

### **Articolo 235**

#### **-Sostituzione e riduzione**

1. Il datore di lavoro evita o riduce l'utilizzazione di un agente cancerogeno o mutageno sul luogo di lavoro in particolare sostituendolo, se tecnicamente possibile, con una sostanza o una miscela o un procedimento che nelle condizioni in cui viene utilizzato non risulta nocivo o risulta meno nocivo per la salute e la sicurezza dei lavoratori.
2. Se non è tecnicamente possibile sostituire l'agente cancerogeno o mutageno il datore di lavoro provvede affinché la produzione o l'utilizzazione dell'agente cancerogeno o mutageno avvenga in un sistema chiuso purché tecnicamente possibile.
3. Se il ricorso ad un sistema chiuso non è tecnicamente possibile il datore di lavoro provvede affinché il livello di esposizione dei lavoratori sia ridotto al più basso valore tecnicamente possibile. L'esposizione non deve comunque superare il valore limite dell'agente stabilito nell'ALLEGATO XLIII.

### **Articolo 236**

#### **Valutazione del rischio**

Fatto salvo quanto previsto all'articolo 235, il datore di lavoro effettua una valutazione dell'esposizione a agenti cancerogeni o mutageni, i risultati della quale sono riportati nel documento di cui all'articolo 17

### **Articolo 237**

#### **Misure tecniche, organizzative, procedurali**

- a) Metodi e procedure
- b) Limita il numero di lavoratori
- c) Progetta per le immissioni in aria
- d) provvede alla misurazione di agenti cancerogeni o mutageni per verificare l'efficacia delle misure di cui alla lettera c) e per individuare precocemente le esposizioni anomale causate da un evento non prevedibile o da un incidente, con metodi di campionatura e di misurazione conformi alle indicazioni dell'ALLEGATO XLI del presente decreto legislativo

.....

### **SEZIONE III SORVEGLIANZA SANITARIA**



Articolo 242 accertamenti sanitari

Articolo 243 cartella sanitaria e registro degli esposti

Articolo 244 registro dei tumori

**REACH** *Ceramica Sanitaria*

## Fibre artificiali vetrose FAV

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					
<b>650-017-00-8</b>	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.
<p><i>Legenda delle Note</i></p> <p><b>Nota A:</b> 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.</p> <p><b>Nota R:</b> 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.</p> <p><b>Nota Q:</b> La classificazione come cancerogeno non si applica se è possibile dimostrare che la sostanza in questione rispetta una delle seguenti condizioni:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>–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</li> <li>–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 10 giorni.</li> </ul>					

- **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 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  $20\mu\text{m}$  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  $20\mu\text{m}$  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.
- **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  $6\mu\text{m}$ .

# Nota Q

Per le lane minerali è applicabile la deroga dalla classificazione come cancerogeno se rispettano quanto previsto dalla nota Q presenza di almeno una delle seguenti condizioni:

- una prova di persistenza biologica a breve termine mediante inalazione ha mostrato che le fibre di lunghezza superiore a 20  $\mu\text{m}$  presentano un tempo di dimezzamento ponderato inferiore a 10 giorni, oppure
- una prova di persistenza biologica a breve termine mediante instillazione intratracheale ha mostrato che le fibre di lunghezza superiore a 20  $\mu\text{m}$  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.

# NOTA R

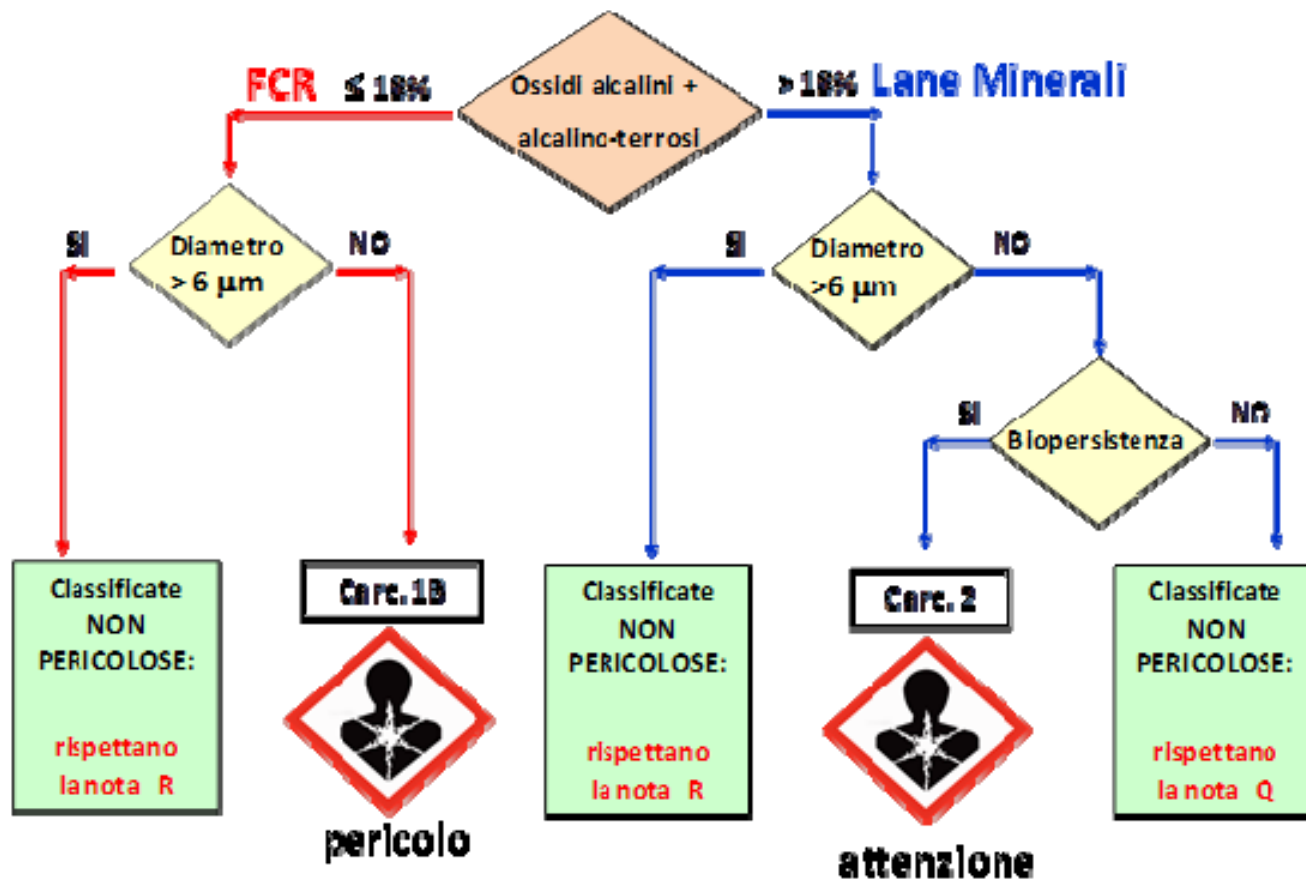
Le fibre a filamento continuo con **diametro medio geometrico** pesato sulla lunghezza  $> 6\mu\text{m}$ , caratterizzate dalla proprietà di **mantenere costante** il diametro **in caso di frammentazione** sono esentate dalla classificazione come cancerogene poiché soddisfano i requisiti della nota R.

Le fibre che presentano un diametro medio geometrico pesato sulla lunghezza  $\leq 6\mu\text{m}$ , sono da classificare come cancerogene di classe 1B oppure di classe 2 a secondo del loro contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi .

Le fibre ceramiche (numero Indice 650-017-00-8) si classificano come cancerogene 1B quando il contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi risulta  $\leq 18\%$ . e le lane minerali (numero Indice: 650-016-00-2) si classificano come cancerogene 2 quando il contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi risulta  $> 18\%$ .

## **Metodi per la determinazione degli ossidi alcalini e alcalino-terrosi.**

Per quanto riguarda la determinazione della concentrazione di



L'applicazione della nota Q è opzionale, di conseguenza qualora non siano condotti i tests relativi alla biopersistenza le lane minerali con diametro medio geometrico pesato sulla lunghezza  $\leq 6\mu\text{m}$  e contenuto di ossidi alcalini e alcalino-terrosi  $> 18\%$  si classificano come carc. cat.2

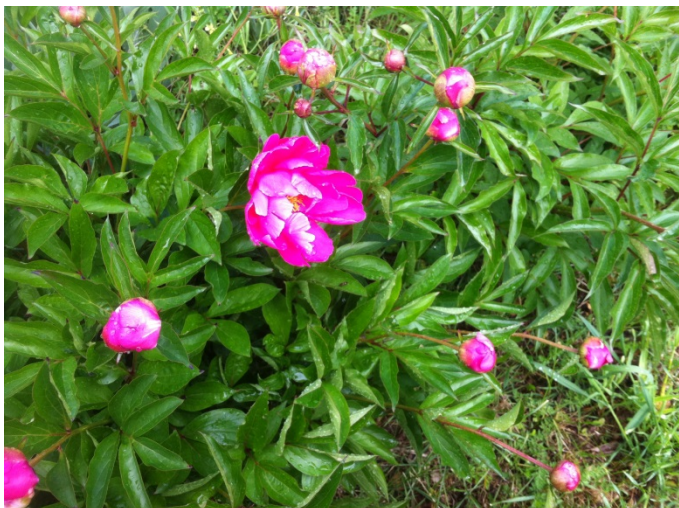
Le miscele contenenti FCR, classificate come carc. 1B, si classificano allo stesso modo se contengono tali fibre a concentrazioni pari o superiori a 0,1%, quelle contenenti Lane minerali, classificate come carc cat 2, si classificano allo stesso modo se contengono tali fibre a concentrazioni pari o superiori a 1%.



Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres are fibres covered by index number 650-017-00-8 in Annex VI, part 3, table 3.1 of Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, and fulfil the three following conditions: a) oxides of aluminium and silicon are the main components present (in the fibres) within variable concentration ranges b) fibres have a length weighted geometric mean diameter less two standard geometric errors of 6 or less micrometres (µm) c) alkaline oxide and alkali earth oxide (Na2O+K2O+CaO+MgO+BaO) content less or equal to 18% by weight	-	-	18	
Boric acid	233-139-2 234-343-4	10043-35-3 11113-50-1	14	
Diazene-1,2-dicarboxamide (C,C'-azodi(formamide)) (ADCA)	204-650-8	123-77-3	13	
Disodium tetraborate, anhydrous	215-540-4	1303-96-4 1330-43-4 12179-04-3	10	
Diboron trioxide	215-125-8	1303-86-2	7	
1-Methyl-2-pyrrolidone	212-828-1	872-50-4	7	
Alkanes, C10-13, chloro (Short Chain Chlorinated Paraffins)	287-476-5	85535-84-8	7	
Bisphenol A	273-700-0	80054-67-8	6	
Lead chromate	273-700-0	1327-40-7	6	
Orange lead (lead tetroxide)	215-235-6	1314-41-6	5	
Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34)	215-693-7	1344-37-2	4	
Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)	235-759-9	12656-85-8	4	
Benzyl butyl phthalate (BBP)	201-622-7	85-68-7	4	
4-Nonylphenol, branched and linear, ethoxylated [substances with a linear and/or branched alkyl chain with a carbon number of 9 covalently bound in position 4 to phenol, ethoxylated covering UVCB- and well-defined substances, polymers and homologues, which include any of the individual isomers and/or combinations thereof]	-	-	4	
Zirconia Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres are fibres covered by index number 650-017-00-8 in Annex VI, part 3, table 3.1 of Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, and fulfil the three following conditions: a) oxides of aluminium, silicon and zirconium are the main components present (in the fibres) within variable concentration ranges b) fibres have a length weighted geometric mean diameter less two standard geometric errors of 6 or less micrometres (µm). c) alkaline oxide and alkali earth oxide (Na2O+K2O+CaO+MgO+BaO) content less or equal to 18% by weight	-	-	2	

## Candidate list





Grazie per l'attenzione

Ludovica.malaguti@iss.it

*REACH* Ceramica Sanitaria