



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

**Studio e applicazione delle metodologie di valutazione del rischio delle  
sostanze chimiche per gli aspetti ambientali con particolare riferimento  
alla identificazione chimica delle sostanze, alla classificazione ed  
etichettatura e alla stima dei rilasci ambientali.**

***Dr. Lucia Citro***

**Tutor: Dr. Debora Romoli**

**Co-tutor: Ing. Pietro Paris; Dr. Dania Esposito; Dr. Emanuela Pace**

Data	Firma Stagista	Firma Tutor	Firma Responsabile Servizio



## **ABSTRACT**

Obiettivo dello stage è l'approfondimento delle tematiche inerenti la sicurezza delle sostanze chimiche attraverso lo studio e l'analisi del Regolamento europeo in materia di gestione delle sostanze chimiche (REACH) e del Regolamento europeo relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele (CLP). Sono state analizzate e sviluppate tutte le fasi che conducono all'elaborazione di una relazione sulla sicurezza chimica ambientale di una sostanza. Come caso studio è stata scelta una sostanza estremamente problematica per le sue caratteristiche di pericolosità ambientale: l'esabromociclododecano, inserito nell'elenco delle sostanze soggette ad autorizzazione ai sensi del Regolamento REACH. Le valutazioni di rischio effettuate su tale sostanza, con il supporto di un software validato a livello europeo, confermano la sua pericolosità.

## **PREFAZIONE**

Il Regolamento europeo n. 1907/2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) e il Regolamento europeo n. 1272/2008 relativo alla classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze e miscele (CLP), costituiscono il nuovo quadro normativo comunitario in materia di sostanze chimiche. Obiettivi della nuova regolamentazione sono di assicurare un grado elevato di protezione della salute umana e dell'ambiente, la libera circolazione delle sostanze chimiche, rafforzando nel contempo la competitività e l'innovazione dell'industria chimica europea. Questo viene perseguito attraverso il REACH con l'istituzione di un sistema unico per la gestione del rischio delle sostanze chimiche e la sostituzione di quelle più problematiche e, per mezzo del CLP, adottando i principi e i criteri armonizzati di classificazione ed etichettatura del GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) sviluppato in ambito ONU. Una delle innovazioni principali è la riallocazione delle responsabilità, con l'onere della valutazione dei rischi delle sostanze che ora viene assegnato alle imprese che producono e importano le sostanze chimiche, mentre in precedenza ricadeva sulle autorità pubbliche. Sono circa 100.000 le sostanze chimiche presenti sul mercato europeo, per gran parte delle quali dovranno essere fornite informazioni e valutazioni sulla sicurezza, con un impegno senza precedenti sia per le imprese sia per le autorità pubbliche coinvolte.

L'esigenza di dotarsi di figure professionali competenti è avvertita non solo dalle imprese soggette agli obblighi dei due regolamenti ma anche delle amministrazioni pubbliche coinvolte nella loro attuazione. La formazione di nuove competenze è quindi un elemento cruciale per garantire l'attuazione dei due regolamenti. Il decreto ministeriale 22 novembre 2007, che stabilisce il piano di attività relativo agli adempimenti previsti dal REACH, riserva una particolare importanza alla promozione della formazione.

Il presente programma di stage si inquadra nell'ambito delle attività di formazione previste da tale decreto e ha come obiettivo principale la formazione di figure professionali adeguate ai compiti in materia di sostanze chimiche. Oltre allo studio del quadro regolamentare, nel corso dello stage sono stati approfonditi gli aspetti specifici della classificazione e dell'etichettatura delle sostanze e i temi relativi alla valutazione della sicurezza chimica, in particolare per quanto riguarda gli aspetti ambientali. Tutto ciò è stato fatto attraverso lo studio della normativa di riferimento e delle guide tecniche appositamente predisposte dall'Agenzia europea delle sostanze chimiche, con il coinvolgimento diretto nelle attività svolte all'interno del Settore sostanze pericolose che, in ambito ISPRA, svolge i compiti in materia di sostanze chimiche.

## INDICE

1. INTRODUZIONE .....	1
2. METODOLOGIA.....	2
3. IL REGOLAMENTO REACH .....	3
3.1 Introduzione al regolamento REACH .....	3
3.2 Ruoli e obblighi ai sensi del regolamento REACH .....	6
3.2.1 Il Fascicolo Tecnico.....	7
4. IL REGOLAMENTO CLP.....	8
4.1 Introduzione al Regolamento CLP .....	8
4.2 Le novità introdotte dal regolamento CLP .....	9
4.3 Ruoli e obblighi ai sensi del regolamento CLP .....	11
5. LA VALUTAZIONE DELLA SICUREZZA CHIMICA DELLE SOSTANZE .....	13
5.1 Chemical Safety Assessment, CSA e Chemical Safety Report, CSR.....	13
5.2 Introduzione alla “Guida alle disposizioni in materia d’informazione e valutazione della sicurezza chimica”.....	15
6. CASO STUDIO: HBCDD, ESABROMOCICLODODECANO.....	18
6.1 HBCDD e stereochimica .....	18
6.2 Metodi analitici di determinazione di HBCDD e composizione degli isomeri .....	20
6.3 Proprietà chimico-fisiche di HBCDD.....	21
6.4 Caratteristiche ecotossicologiche di HBCDD.....	23
6.5 Proprietà PBT di HBCDD .....	25
6.6 Il software EU TGD Spreadsheet .....	27
6.6.1 Valutazione dell’esposizione ambientale e Scenari di Esposizione (ES) .....	27
6.6.2 Stima dei livelli di esposizione ambientale .....	29
6.6.3 Caratterizzazione del rischio per l’ambiente .....	32
6.6.4 Il software EU TGD Spreadsheet e la determinazione delle PEC Locali e Regionali.....	33
6.7 Analisi dei risultati .....	42
7. CONCLUSIONI.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	45



## 1. INTRODUZIONE

In questi ultimi decenni, l'Unione europea ha dato grande importanza alla sicurezza in ambito chimico allo scopo di salvaguardare sia la salute umana che l'ambiente.

A tal proposito il Parlamento Europeo ha adottato due strumenti normativi di notevole importanza: il regolamento REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) [1] emanato il 18 Dicembre 2006 e il regolamento CLP (Classification, Labelling and Packaging) [2] emanato, invece, il 16 dicembre 2008. Un punto cardine del regolamento REACH si riferisce al fatto che la responsabilità della valutazione dei pericoli e dei rischi delle sostanze deve essere attribuita, in primo luogo, alle persone fisiche o giuridiche che fabbricano o importano sostanze, in quantitativi superiori a un determinato volume. Le persone fisiche o giuridiche che trattano sostanze chimiche devono adottare le necessarie misure di gestione dei rischi, basandosi sulla valutazione dei rischi che le sostanze presentano e trasmettere le pertinenti raccomandazioni lungo la catena di approvvigionamento. Ciò include l'obbligo di descrivere, documentare e comunicare in modo trasparente ed appropriato i rischi derivanti dalla produzione, dall'uso e dallo smaltimento di ogni sostanza.

Il REACH si prefigge, inoltre, di rafforzare la competitività, attraverso la sostituzione graduale delle sostanze estremamente problematiche (SVHC, Substances of Very High Concern<sup>1</sup>) e l'innovazione, attraverso l'incentivazione di metodi alternativi alla sperimentazione sugli animali per la valutazione dei rischi che le sostanze chimiche comportano.

Tra le SVHC, l'esabromociclododecano (HBCDD) è stato oggetto di particolare attenzione da parte degli Stati Membri per la scelta del processo più adeguato da adottare tra quelli volti al controllo dei rischi che tali sostanze presentano per l'uomo e l'ambiente, previsti dal REACH.

Obiettivo dello stage è l'approfondimento delle diverse tematiche inerenti la sicurezza delle sostanze chimiche previste dal regolamento REACH e dal regolamento CLP e lo sviluppo delle fasi che conducono all'elaborazione di una relazione sulla sicurezza chimica per l'ambiente (CSR, Chemical Safety Report). A tale scopo l'attività si è basata sull'elaborazione di un CSR per un caso specifico quale quello dell'HBCDD con l'applicazione di uno degli strumenti informatici disponibili a livello europeo per la valutazione del rischio ambientale.

---

<sup>1</sup> Le SVHC saranno con il tempo inserite in allegato XIV del Regolamento REACH; dopo l'inserimento in allegato XIV, l'industria dovrà richiedere l'autorizzazione dell'Agenzia per continuare ad immetterle sul mercato e ad usarle.

## 2. METODOLOGIA

La metodologia applicata per lo sviluppo di una valutazione del rischio ambientale ha preso in considerazione una analisi preliminare dei seguenti argomenti:

1. “Guida alle disposizioni in materia d’informazione e valutazione della sicurezza chimica”, guida tecnica elaborata dall’Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA) [3];
2. Analisi della sostanza estremamente problematica (SVHC) esabromociclododecano (HBCDD) sulla base del RAR (Risk Assessment Report<sup>2</sup>);
3. Studio del software EU TGD Spreadsheet<sup>3</sup> sviluppato dal National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) e dal Department of Environmental Science della Radboud University, Nijmegen. Il codice consente la valutazione del rischio per l’ambiente e per l’uomo attraverso l’ambiente.

Sono stati analizzati in maniera accurata tutti i dati di input necessari per lo sviluppo di una valutazione del rischio ambientale: le proprietà chimiche e fisiche della sostanza, la degradazione, i possibili rilasci della sostanza nei diversi comparti ambientali (aria, acqua e suolo), le proprietà ecotossicologiche (tossicità in ambiente acquatico, acque dolci e acque marine, in sedimenti e tossicità nei confronti di microrganismi nei sistemi di trattamento delle acque reflue). Per la stima dei rilasci della sostanza sono stati analizzati gli scenari di esposizione relativi alla produzione e all’uso industriale dell’HBCDD (utilizzato come ritardante di fiamma sia nel Polistirene Espanso (EPS), che nel Polistirene Estruso (XPS)).

Successivamente, è stato analizzato e studiato il software EU TGD Spreadsheet attraverso il quale è possibile determinare la concentrazione ambientale prevista (PEC, Predicted Environmental Concentration) della sostanza nei diversi comparti ambientali e le concentrazioni previste prive di effetto per gli organismi nell’ambiente (PNEC, Predicted No Effect concentration).

Infine, sulla base del rapporto tra le concentrazioni PEC/PNEC è stato caratterizzato il rischio ambientale (Environmental Risk).

---

<sup>2</sup> I Risk Assessment Reports sono relazioni in cui si documenta la valutazione del rischio per le sostanze considerate prioritarie, a causa dei loro potenziali effetti sulla salute e sull’ambiente, ai sensi del Regolamento CE n. 793/93, abrogato dal REACH; essi sono disponibili on-line all’indirizzo internet: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>

<sup>3</sup> Disponibile on-line al seguente indirizzo internet <http://cem-nl/eutgd.html>



### **3. IL REGOLAMENTO REACH**

#### **3.1 Introduzione al regolamento REACH**

Il regolamento REACH (CE) n. 1907/2006, entrato in vigore il 1 giugno 2007, istituisce un nuovo quadro normativo europeo per l'immissione in commercio delle sostanze chimiche. Il regolamento REACH attribuisce all'industria una maggiore responsabilità sulla gestione dei rischi che le sostanze chimiche possono presentare per la salute e l'ambiente.

Gli obiettivi principali del regolamento REACH, sono principalmente:

1. migliorare la protezione della salute umana e dell'ambiente contro i possibili rischi rappresentati dalle sostanze chimiche;
2. creare un unico sistema di gestione del rischio delle sostanze chimiche;
3. garantire la libera circolazione di sostanze nel mercato interno dell'UE;
4. aumentare la competitività dell'industria chimica dell'UE.

Ai sensi del REACH, i fabbricanti e gli importatori di sostanze chimiche in quantitativi uguali o superiori ad una tonnellata/anno hanno l'obbligo di registrare queste ultime. Il campo di applicazione del regolamento esclude alcune tipologie di sostanze come le sostanze radioattive, i rifiuti, le sostanze intermedie non isolate, le sostanze assoggettate al controllo doganale che si trovano in un deposito temporaneo; il regolamento non si applica inoltre al trasporto di sostanze pericolose su strada, ferrovia, aerea e navigabile.

Le sostanze soggette a registrazione sono state distinte in:

- sostanze sottoposte a un regime transitorio o sostanze phase-in (una sostanza è phase-in ai sensi del REACH se soddisfa almeno una delle seguenti condizioni: è compresa nell'inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti a carattere commerciale (EINECS); è stata fabbricata nella Comunità o nei paesi che hanno aderito all'Unione europea il 1° gennaio 1995 o il 1° maggio 2004, ma non immessa sul mercato dal fabbricante o dall'importatore, almeno una volta nei quindici anni precedenti l'entrata in vigore del presente regolamento, a condizione che ne sia fornita la prova documentale; è stata immessa sul mercato nella Comunità o nei paesi che hanno aderito all'Unione europea il 1° gennaio 1995 o il 1° maggio 2004 prima dell'entrata in vigore del presente regolamento dal fabbricante o dall'importatore ed è stata considerata notificata a norma dell'articolo 8, paragrafo 1, primo trattino della direttiva 67/548/CEE, ma non corrisponde alla definizione di polimero contenuta nel presente regolamento, a condizione che ne sia fornita la prova documentale) per le quali l'obbligo di registrazione è scaglionato nel tempo in funzione del tonnellaggio e della pericolosità;

- sostanze nuove o sostanze non phase-in, cioè tutte le nuove sostanze chimiche immesse sul mercato.

Tutti i fabbricanti e gli importatori di sostanze chimiche devono identificare e gestire i rischi legati alle sostanze che fabbricano e commercializzano. Per quanto riguarda le sostanze prodotte o importate in quantitativi pari o superiori a 1 tonnellata/anno, i fabbricanti e gli importatori devono elaborare un fascicolo tecnico da presentare all'ECHA nel formato previsto dal software IUCLID (International Uniform Chemical Information Database)<sup>4</sup>. Infatti, ai sensi dell'art. 111 del Regolamento REACH, i dichiaranti utilizzano tale pacchetto software, messo a disposizione dall'Agenzia, per trasmettere l'intera modulistica obbligatoria.

Per la fabbricazione/importazione di sostanze in quantitativi pari o superiori a 10 tonnellate/anno la registrazione è corredata anche da una relazione sulla valutazione della sicurezza chimica della sostanza (CSR), che documenta la valutazione della sicurezza chimica (CSA). La valutazione prevede le seguenti fasi:

1. valutazione dei pericoli per la salute umana;
2. valutazione dei pericoli chimico-fisici
3. valutazione dei pericoli per l'ambiente;
4. valutazione PBT (Persistente, Bioaccumulabile, Tossico) e vPvB (molto persistente e molto bioaccumulabile).

Se la sostanza soddisfa i criteri di classificazione delle sostanze pericolose, o soddisfa i criteri PBT/vPvB, la valutazione della sicurezza chimica deve anche comprendere:

- una valutazione dell'esposizione per tutti gli usi identificati e pertinenti della sostanza in questione e per le conseguenti fasi del suo ciclo di vita, inclusa la creazione di scenari d'esposizione.
- una caratterizzazione del rischio che rappresenta la fase finale della valutazione sulla sicurezza chimica.

Le Autorità competenti, inoltre, selezionano le sostanze definite “estremamente problematiche” o SVHC da sottoporre ad una valutazione più approfondita. Infatti, il regolamento REACH prevede anche un sistema di autorizzazione volto a garantire che le sostanze SVHC siano

---

<sup>4</sup> Per informazioni sul software IUCLID è possibile consultare l'helpdesk reach al seguente indirizzo internet: <http://www.helpdesk-reach.it/reach-it-e-iuclid-5>; il software IUCLID può essere scaricato dal sito <http://iuclid.eu/>.

controllate in modo adeguato e sostituite gradualmente con sostanze più sicure. Le sostanze SVHC sono :

- sostanze che rispondono ai criteri di classificazione come sostanze cancerogene, mutagene o tossiche per la riproduzione (CMR), categorie 1 o 2, a norma della direttiva 67/548/CEE<sup>5</sup>;
- sostanze che sono persistenti, bioaccumulabili e tossiche (PBT) o molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB) in base ai criteri indicati nell'Allegato XIII del Regolamento REACH;
- sostanze per le quali sono scientificamente comprovati effetti gravi per la salute umana o per l'ambiente pari a quelli descritti sopra, ad es. perturbatori del sistema endocrino.
- Alcune delle SVHC, tra cui la sostanza HBCDD, sono già state introdotte nell'Allegato XIV del Regolamento REACH nel mese di febbraio 2011; successivamente verranno inserite altre sostanze che al momento, sono presenti in una lista di sostanze candidate ad essere inserite nell'Allegato XIV (Candidate List) pubblicata sul sito dell'ECHA. Dopo l'inserimento in allegato XIV (elenco di sostanze soggette ad autorizzazione), l'industria dovrà richiedere l'autorizzazione all'Agenzia per continuare ad immetterle sul mercato e ad usarle.
- Infine, le autorità europee e nazionali possono imporre delle restrizioni quando la fabbricazione, l'uso o l'immissione sul mercato di una sostanza comporta un rischio inaccettabile per la salute umana o per l'ambiente che richiede un'azione a livello comunitario.

---

<sup>5</sup> Direttiva 67/548/CEE del Consiglio, del 27 giugno 1967, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose

### 3.2 Ruoli e obblighi ai sensi del regolamento REACH

La fase di registrazione delle sostanze chimiche da parte dei fabbricanti/importatori consiste nella presentazione di un fascicolo tecnico molto consistente in quanto contiene una serie di informazioni, tra le quali:

- identità della sostanza
- informazione sulla fabbricazione e gli usi della sostanza
- la classificazione e l'etichettatura
- istruzioni riguardanti l'uso della sostanza

La consistenza del fascicolo tecnico, inoltre, varia in funzione delle fasce di tonnellaggio di produzione/importazione della sostanza; infatti, all'aumentare della fascia di tonnellaggio, in cui si trova la sostanza, cresce anche il numero di informazioni che devono essere presenti all'interno del fascicolo tecnico.

Le fasce di tonnellaggio/ anno presenti nel regolamento REACH sono le seguenti:

≥ 1 tonnellata/anno

≥ 10 tonnellata/anno

≥ 100 tonnellate/anno

≥ 1000 tonnellate/anno

Per individuare la fascia di tonnellaggio annuo di appartenenza è necessario sommare il tonnellaggio totale della sostanza che il dichiarante intende fabbricare e importare. Ciò significa, ad esempio, che se una sostanza viene importata in diversi preparati, dovrà essere sommato il tonnellaggio della sostanza contenuta in ciascun preparato (che sarà calcolato impiegando la quantità della sostanza presente in tali preparati)<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> Per effettuare il Calcolo del volume della sostanza da registrare è possibile consultare la guida tecnica elaborata dall'ECHA: "Guida alla Registrazione".

### 3.2.1 Il Fascicolo Tecnico

Il numero di informazioni, come già detto, è proporzionale alla fascia di tonnellaggio annuo dichiarata.

Il fascicolo per la fascia  $\geq 1$  tonnellata/anno dovrà contenere, in particolare, queste informazioni:

- Caratteristiche chimico-fisiche della sostanza (punto di fusione, densità, punto di ebollizione, tensione di vapore, caratteristiche di infiammabilità, di ossidazione e di esplosione etc.);
- Informazioni sulla tossicità acuta;
- Informazioni ecotossicologiche.

Il dossier per la fascia  $\geq 10$  tonnellate/anno dovrà contenere, oltre alle informazioni già richieste per la fascia precedente, altre informazioni sulla sostanza chimica e inoltre è prevista l'elaborazione di un CSR. Tale rapporto prevede la valutazione della sicurezza chimica della sostanza per la salute umana e per l'ambiente.

Per facilitare il complesso lavoro di preparazione dei fascicoli tecnici il REACH prevede l'istituzione di un forum per lo scambio di informazioni sulle sostanze (SIEF<sup>7</sup>) destinato ad agevolare lo scambio di informazioni tra i dichiaranti potenziali e gli utilizzatori a valle di sostanze soggette ad un regime transitorio ; i SIEF sono, pertanto, lo strumento previsto dal Regolamento REACH per la condivisione dei dati ai fini della registrazione comune della stessa sostanza, per la ripartizione dei costi e, infine, per evitare la duplicazione di test sugli animali vertebrati.

---

<sup>7</sup> Per informazioni sui SIEF è possibile consultare il sito internet dell'ECHA: [http://echa.europa.eu/sief\\_it.asp](http://echa.europa.eu/sief_it.asp)

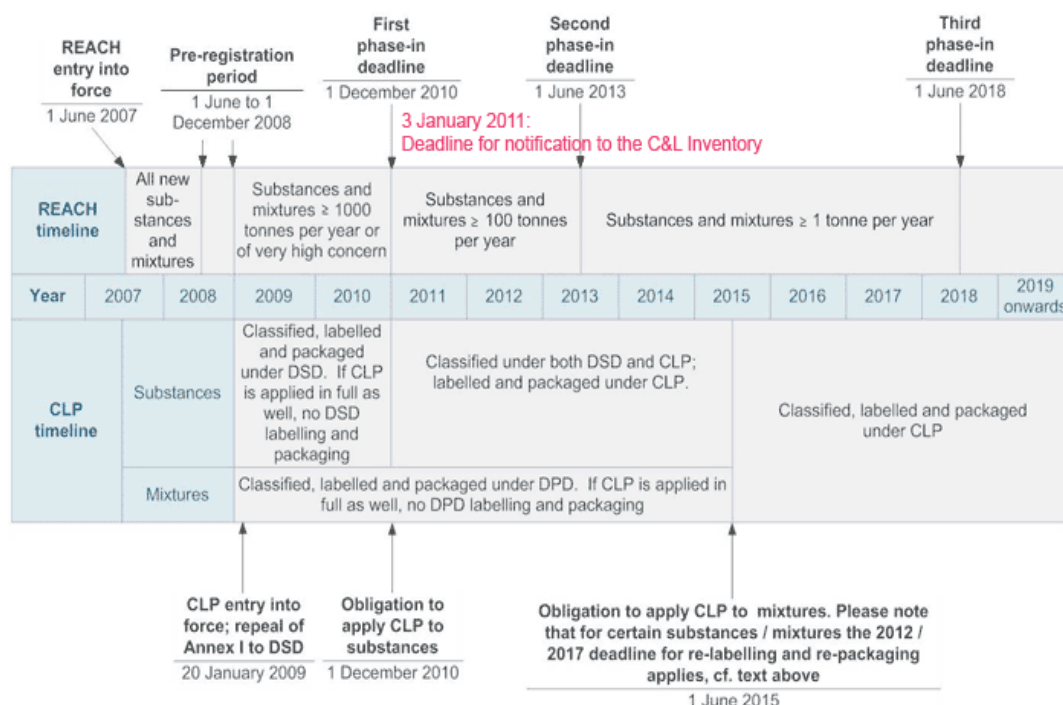
## 4. IL REGOLAMENTO CLP

### 4.1 Introduzione al Regolamento CLP

Per CLP o regolamento CLP si intende il regolamento (CE) n. 1272/2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele, che sostituirà, dopo un periodo transitorio, le direttive 67/548/CEE (direttiva sostanze pericolose, DSP) e 1999/45/CE (direttiva preparati pericolosi, DPP) e, che inoltre, modifica il regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH). Il sopra citato Regolamento è entrato in vigore il 20 gennaio 2009 e si applica in tutta l'UE. Dall'entrata in vigore, non tutte le disposizioni del regolamento CLP sono immediatamente obbligatorie. Le disposizioni transitorie contengono tre date fondamentali che riguardano la classificazione e l'etichettatura delle sostanze e delle miscele pericolose:

- 20 gennaio 2009
- 1° dicembre 2010
- 1° giugno 2015

Gli obblighi cui occorre adempiere entro tali date, comprese le modifiche delle schede di dati di sicurezza, sono illustrati nella figura di seguito riportata (figura 1).



**Figura 1.** Scadenze per il regolamento CLP e il regolamento REACH

[da [http://echa.europa.eu/clp/clp\\_regulation/transition\\_en.asp](http://echa.europa.eu/clp/clp_regulation/transition_en.asp), European Chemical Agency].

## 4.2 Le novità introdotte dal regolamento CLP

Le differenze tra il regolamento CLP e la DSP/DPP sono dovute all'integrazione della terminologia, dei criteri di classificazione e degli elementi di etichettatura del Sistema Mondiale Armonizzato delle Nazioni Unite (GHS, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals dell'ONU).

In tabella 1 è riportato un quadro generale delle differenze più importanti [4].

**Tabella 1.** Quadro generale delle differenze più importanti tra le direttive DSP/DPP ed il Regolamento CLP

DSP/DPP	regolamento CLP
<b>Terminologia</b>	
Terminologia della DSP, ossia preparato, pericoloso, categoria di pericolo, frase di rischio, frase di sicurezza.	Terminologia del GHS dell'ONU, ossia miscela, pericoloso, classe di pericolo, indicazione di pericolo, consiglio di prudenza.
<b>Criteri</b>	
Categorie di pericolo della DSP per i pericoli fisici, per la salute e per l'ambiente.	Classi di pericolo del GHS dell'ONU comprese le differenziazioni che riflettono nel miglior modo le categorie di pericolo della DSP; il numero totale delle classi di pericolo previste dal regolamento CLP è superiore rispetto al numero totale delle categorie di pericolo previste dalla DSP.
Categorie di pericolo della DSP ed elementi di etichettatura supplementari, ad esempio R1 ("Esplosivo allo stato secco").	Classi di pericolo del GHS dell'ONU ed elementi di etichettatura supplementari ripresi dalla DSP, ad esempio EUH001 ("Esplosivo allo stato secco").
Metodo di calcolo della DPP ("metodo convenzionale") per la classificazione dei preparati.	Metodi di calcolo del GHS dell'ONU (additività, sommatoria) che si discostano dai metodi di calcolo della DPP.
Sperimentazione, esperienza riguardante gli effetti sull'uomo o calcolo per la classificazione delle miscele.	Analogia con la DPP; sono previsti inoltre principi ponte che consentono la classificazione delle miscele sulla base di dati relativi a miscele simili sottoposte a prove e di informazioni relative a singole sostanze componenti pericolose.
<b>Elementi di etichettatura</b>	
Simboli della DSP.	Pittogrammi del regolamento CLP.
Scelta tra 50 diverse frasi di sicurezza; limitata flessibilità di scelta.	Scelta tra 110 diversi consigli di prudenza; flessibilità di scelta.

<b>Procedure</b>	
Se esiste una classificazione armonizzata, la si utilizza di norma per tutte le categorie di pericolo.	Se esiste una classificazione armonizzata, la si utilizza per le sostanze cancerogene, mutagene, tossiche per la riproduzione o sensibilizzanti delle vie respiratorie; altri effetti sono valutati caso per caso.
Classificazione armonizzata basata sulla proposta di uno Stato membro.	Classificazione armonizzata basata sulla proposta di uno Stato membro (disposizioni contenute in precedenza nel regolamento REACH) o sulla proposta di un fabbricante, un importatore o un utilizzatore a valle a determinate condizioni.
Non è prevista alcuna procedura di notifica.	Notifica della classificazione e dell'etichettatura delle sostanze per l'inventario delle classificazioni e delle etichettature istituito dall'ECHA (disposizioni contenute in precedenza nel regolamento REACH).



### 4.3 Ruoli e obblighi ai sensi del regolamento CLP

Il regolamento CLP distingue tra:

- **Fabbricante di sostanze:** ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità che produce o estrae sostanze allo stato naturale nella Comunità.
- **Importatore di sostanze o miscele:** ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità responsabile dell'introduzione fisica nel territorio doganale della Comunità.
- **Produttore di articoli specifici:** ogni persona fisica o giuridica che fabbrica o assembla un articolo all'interno della Comunità; si definisce articolo "un oggetto a cui durante la produzione sono dati una forma, una superficie o un disegno particolari che ne determinano la funzione in misura maggiore della sua composizione chimica". I produttori o gli importatori di articoli sono interessati dal regolamento CLP soltanto se producono o importano un articolo esplosivo descritto nella sezione 2.1, dell'allegato, I del regolamento CLP o qualora l'articolo 7 o 9 del regolamento REACH preveda la registrazione o la notifica di una sostanza contenuta in un articolo.
- **Utilizzatore a valle, compresi formulatore e reimportatore:** ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità diversa dal fabbricante o dall'importatore che utilizza una sostanza, in quanto tale o in quanto componente di una miscela, nell'esercizio delle sue attività industriali o professionali.
- **Distributore, compreso il rivenditore al dettaglio:** ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità che si limita ad immagazzinare e a immettere sul mercato una sostanza, in quanto tale o in quanto componente di una miscela, ai fini della sua vendita a terzi.

Gli obblighi ai sensi del Regolamento CLP per i fabbricanti e importatori di sostanze e miscele sono riassunti in tabella 2.

**Tabella 2.** Obblighi per fabbricanti e importatori ai sensi del regolamento CLP.

Obblighi previsti dal regolamento CLP
Sostanze e miscele devono essere classificate, etichettate e imballate conformemente al regolamento CLP prima di essere immesse sul mercato. Devono essere classificate anche le sostanze non immesse sul mercato che sono soggette a registrazione o notifica in linea con gli articoli 6, 9, 17 o 18 del regolamento REACH ( <i>articolo 4 del regolamento CLP</i> ).
La classificazione deve essere conforme al titolo II del regolamento CLP ( <i>articoli 5-14 del regolamento CLP</i> ).
L'etichettatura deve essere conforme al titolo III del regolamento CLP ( <i>articoli 17-33 del regolamento CLP</i> ).

L'imballaggio deve essere conforme al titolo IV del regolamento CLP ( <i>articolo 35 del regolamento CLP</i> ).
In caso di immissione di sostanze sul mercato devono essere notificati gli elementi di classificazione ed etichettatura affinché siano inclusi nell'inventario delle classificazioni e delle etichettature istituito presso l'Agenzia ( <i>articolo 40 del regolamento CLP</i> ).
È necessario compiere, nei limiti del ragionevole, ogni sforzo per venire a conoscenza di nuove informazioni scientifiche o tecniche che possono interessare la classificazione delle sostanze o miscele che si immettono sul mercato. Se si viene a conoscenza di tali informazioni che si ritengono adeguate e attendibili, si deve procedere senza ritardo ingiustificato a una nuova valutazione della classificazione pertinente ( <i>articolo 15 del regolamento CLP</i> ).
L'etichetta deve essere aggiornata, in taluni casi senza indebito ritardo, dopo ogni modifica della classificazione e dell'etichettatura della sostanza o miscela interessata ( <i>articolo 30 del regolamento CLP</i> ).
Se si hanno nuove informazioni che possono portare a una modifica dell'etichettatura e degli elementi di classificazione armonizzati di una sostanza ( <i>allegato VI, parte 3, del regolamento CLP</i> ) deve essere presentata una proposta all'autorità competente di uno degli Stati membri in cui la sostanza è immessa sul mercato ( <i>articolo 37, paragrafo 6, del regolamento CLP</i> ).
Devono essere raccolte tutte le informazioni richieste ai fini della classificazione e dell'etichettatura a norma del regolamento CLP e deve esserne assicurata la disponibilità per un periodo di almeno dieci anni a decorrere dalla data in cui è stata fornita per l'ultima volta la sostanza o la miscela.  Tali informazioni devono essere conservate unitamente alle informazioni prescritte dall'articolo 36 del regolamento REACH ( <i>articolo 49 del regolamento CLP</i> ).

## **5. LA VALUTAZIONE DELLA SICUREZZA CHIMICA DELLE SOSTANZE**

### **5.1 Chemical Safety Assessment, CSA e Chemical Safety Report, CSR**

Il Regolamento REACH si fonda sul principio per cui i fabbricanti e gli importatori devono immettere sul mercato europeo sostanze senza compromettere la salute dell'uomo e l'ambiente. Il fabbricante/importatore deve quindi effettuare una valutazione della sicurezza chimica per tutte le sostanze prodotte o importate in quantitativi superiori a 10 tonnellate/anno, nella quale dimostri che i rischi della sostanza sono adeguatamente controllati.

La valutazione deve essere documentata in una relazione sulla sicurezza chimica, che è presentata come parte integrante del fascicolo di registrazione, conformemente agli articoli 10 e 14 del regolamento REACH.

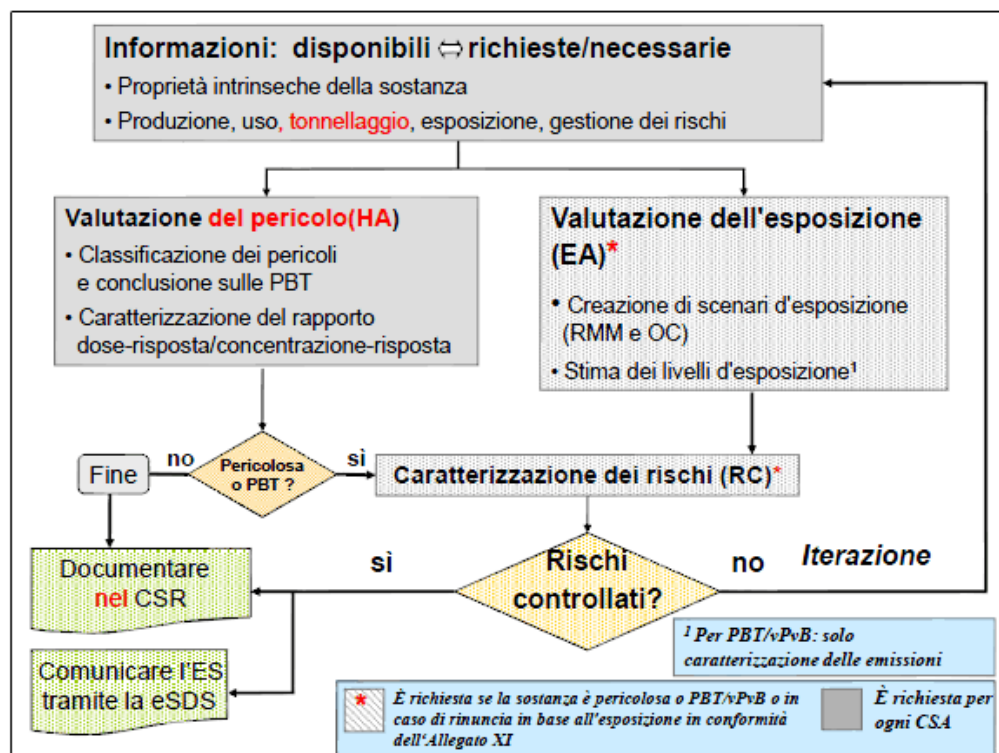
L'allegato I del regolamento REACH contiene le disposizioni generali per la valutazione delle sostanze e la preparazione delle relazioni sulla sicurezza chimica.

Il Processo complessivo della Valutazione della Sicurezza Chimica (figura 2) consiste in:

1. Raccolta e produzione di informazioni disponibili e obbligatorie sulle proprietà intrinseche
2. Valutazione del pericolo per la salute umana
3. Valutazione del pericolo fisico-chimico
4. Valutazione del pericolo ambientale
5. Valutazione delle proprietà PBT e vPvB

Se la sostanza soddisfa i criteri di classificazione come sostanza pericolosa a norma del Regolamento CLP, o i criteri di una sostanza PBT o vPvB, sono necessarie la valutazione dell'esposizione e successivamente la caratterizzazione del rischio:

1. Valutazione dell'esposizione (comprensiva dell'elaborazione degli scenari d'esposizione e della stima dell'esposizione);
2. Caratterizzazione del rischio.



**Figura 2.** Fasi di elaborazione del CSA

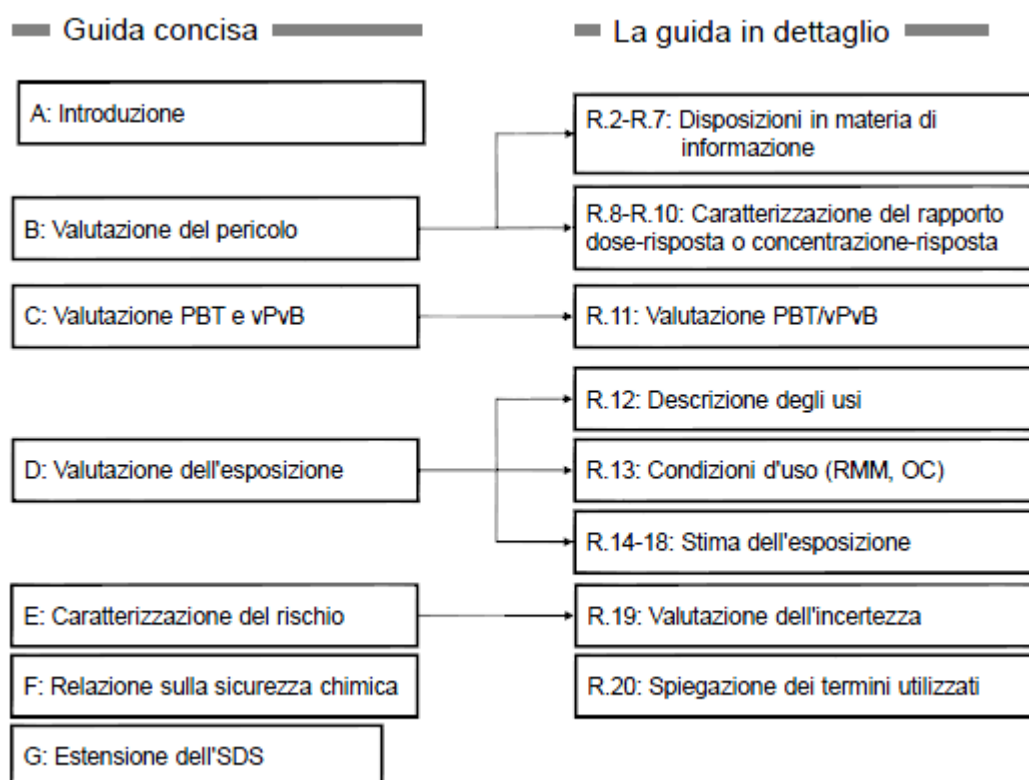
La valutazione dell'esposizione deve interessare ogni forma di esposizione che possa essere collegata ai pericoli identificati nella valutazione del pericolo. In questa fase è necessario produrre informazioni sufficientemente dettagliate sugli usi, le condizioni d'uso e le emissioni della sostanza e/o le esposizioni alla sostanza; caratterizzare i rischi derivanti da questa emissione o esposizione.

La descrizione delle condizioni d'uso utili per controllare i rischi rappresenta la componente fondamentale di uno scenario d'esposizione (ES). Uno scenario d'esposizione comprende le condizioni operative (OC) e le necessarie misure di gestione del rischio (RMM).

## 5.2 Introduzione alla “Guida alle disposizioni in materia d’informazione e valutazione della sicurezza chimica”.

Il documento “Guida alle disposizioni in materia d’informazione e valutazione della sicurezza chimica” descrive le disposizioni in materia d’informazione a norma del regolamento REACH per quanto riguarda le proprietà delle sostanze, l’esposizione, gli utilizzi e le misure di gestione del rischio, nonché la valutazione della sicurezza chimica. Lo scopo del documento è quello di fornire informazioni sulla elaborazione della valutazione della sicurezza chimica e della preparazione della relazione sulla sicurezza chimica per le sostanze prodotte o importate in quantitativi pari o superiori a 10 tonnellate all’anno.

La guida è costituita da due parti principali: una parte sintetica (parti A – G) e le istruzioni di riferimento (capitoli da R.2 a R.20).



**Figura 3.** Struttura della Guida alle disposizioni in materia d’informazione e valutazione della sicurezza chimica

La parte B della guida contiene orientamenti sintetici sulla valutazione del pericolo. Essa fornisce istruzioni concise su come caratterizzare i pericoli, compresa la derivazione di DNEL

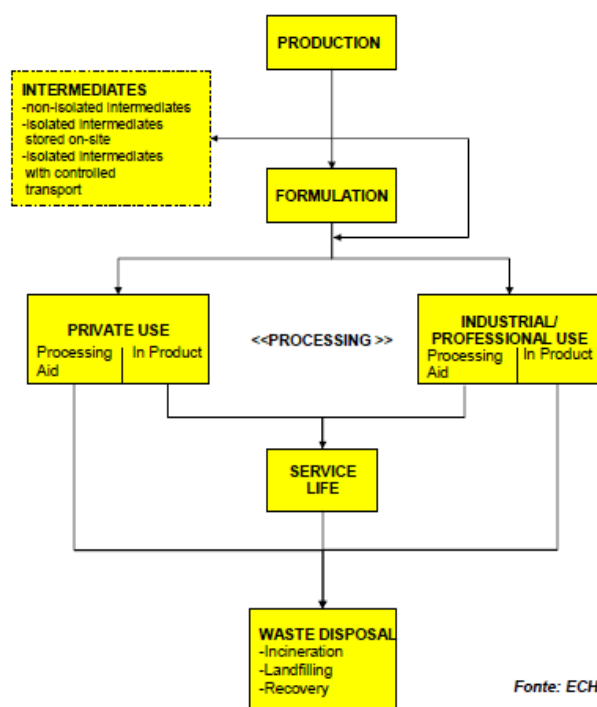
(Livello derivato privo di effetto per la salute umana) e di PNEC (concentrazione priva di effetto per l'ambiente). A ciascuna sezione della parte B corrisponde, nei capitoli da R.2 a R.10, una parte contenente istruzioni più particolareggiate. Tra queste:

- la derivazione del DNEL
- la derivazione della PNEC

La parte C contiene la guida sintetica su come valutare se una sostanza è o non è PBT o vPvB. La parte D spiega in dettaglio come elaborare scenari d'esposizione ed effettuare la relativa stima dell'esposizione e fornisce i link a una serie di istruzioni più approfondite sulla valutazione dell'esposizione tra cui:

- una stima dell'esposizione professionale (capitolo R.14);
- una stima dell'esposizione dei consumatori (capitolo R.15);
- una stima dell'esposizione ambientale (capitolo R.16).

I capitoli R.17 e R.18 forniscono orientamenti per la stima dell'esposizione relativa alle diverse fasi del ciclo di vita di una sostanza in conseguenza di determinati usi identificati (rilasci da articoli e rilasci durante la fase di smaltimento).



Fonte: ECHA: Guidance on information requirements and chemical safety assessment

**Figura 4.** Ciclo di vita della sostanza

Infine, la parte E contiene istruzioni per la caratterizzazione del rischio mentre la parte F descrive in dettaglio il formato e i criteri a cui è necessario attenersi per predisporre la relazione sulla sicurezza chimica, che documenta i risultati dell'intera valutazione della sicurezza chimica.

## 6. CASO STUDIO: HBCDD, ESABROMOCICLODODECANO

La sostanza esabromociclododecano (HBCDD) e i suoi principali diastereoisomeri è utilizzata come ritardante di fiamma in molti prodotti di polistirene (soprattutto pannelli isolanti, sedili per automobili, materiale di imballaggio e componenti elettronici) e, come uso minore, in applicazioni tessili. L'HBCDD è stato identificato come SVHC a causa delle proprietà PBT ai sensi dell'art. 57 (d) del REACH e inserito nella Candidate List il 28/10/2008 (decisione ECHA ED/67/2008). L'ECHA, dopo averla inserita nella Candidate List, ha raccomandato l'HBCDD come sostanza prioritaria da inserire in allegato XIV. La proposta di prioritizzazione della sostanza si basa in primo luogo sulle proprietà PBT della sostanza, ma anche sugli alti volumi di produzione e sull'uso dispersivo dei prodotti contenenti HBCDD.

La posizione italiana, relativamente all'inclusione di HBCDD nella lista delle sostanze candidate all'autorizzazione, è stata espressa durante l'ottavo incontro del Comitato degli Stati Membri presso l'ECHA (20 maggio 2009). La dichiarazione predisposta insieme ad altri cinque paesi della Comunità Europea (Repubblica Ceca, Lituania, Polonia, Portogallo e Slovenia), illustra le motivazioni per cui, la sostanza in analisi, doveva piuttosto essere sottoposta ad un regime di restrizione; in particolare, la restrizione rispetto al solo utilizzo della sostanza nell'industria tessile e l'introduzione di misure che limitano il rilascio per gli altri usi, soddisfacendo in linea generale le garanzie di tutela per la salute dell'uomo e salvaguardia dell'ambiente [5].

Il 18 febbraio 2011 il Regolamento n.143/2011 ha inserito l'HBCDD in Allegato XIV e quindi per esso è prevista la procedura di autorizzazione.

### 6.1 HBCDD e stereochimica

L'esabromociclododecano (Formula chimica:  $C_{12}H_{18}Br_6$ ) è la sostanza più utilizzata tra i ritardanti di fiamma cicloalifatici bromurati.

HBCCD è usato come isolante termico in edilizia ed è il ritardante di fiamma principale nel polistirene estruso (XPS) ed espanso (EPS); gli usi secondari di HBCCD sono nei tessuti di tappezzeria. HBCCD non è legato covalentemente al materiale e ciò comporta il rischio di rilascio dal prodotto commerciale durante il suo utilizzo o smaltimento. Il composto chimico HBCCD è sintetizzato industrialmente attraverso l'addizione di bromo al cis-trans-trans-1,5,9-ciclododecatrione (CDT).

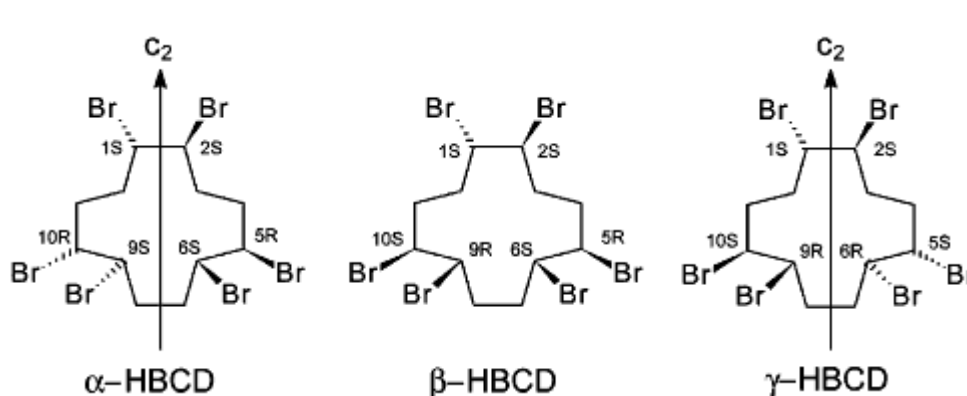
La particolarità di HBCDD come composto chimico è la sua stereochimica molto complessa. Teoricamente infatti, dalla bromurazione del CDT si possono generare 10 possibili diastereoisomeri di cui 6 molecole chirali, presenti sotto forma di coppie enantiomeriche, e i rimanenti 4 diastereoisomeri invece sono forme "meso" (molecole achirali).



Le coppie enantiomeriche sono coppie di molecole di cui una è l'immagine speculare dell'altra. Gli enantiomeri hanno le stesse proprietà chimico-fisiche eccetto la rotazione del piano della luce polarizzata (verso destra, in senso orario (+), enantiomeri destrorsi, o in senso opposto (-), enantiomeri sinistrorsi).

I diastereoisomeri invece a differenza degli enantiomeri hanno differenti proprietà chimico-fisiche.

Il prodotto finale sintetizzato dall'industria (o miscela tecnica finale) è costituito, in realtà, principalmente da tre diastereoisomeri ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) (figura 5) e tetrabromociclododecene come impurezza (in quantità inferiore al 2% p/p). L'industria è in grado di produrre tre differenti miscele tecniche finali, ciascuna contenente diverse percentuali dei tre diastereoisomeri dove, generalmente, l'isomero  $\gamma$  è il predominante (> 70%) seguito dall'isomero  $\alpha$  e poi dall'isomero  $\beta$  [6].



**Figura 5.** I tre principali diastereoisomeri di HBCDD

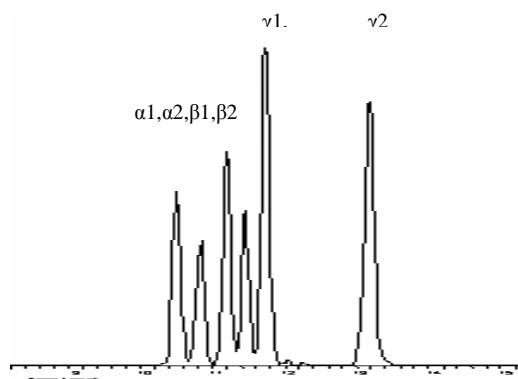
La scelta della miscela tecnica da sintetizzare e, quindi, la composizione in percentuale dei tre diastereoisomeri, dipende dall'utilizzo finale del prodotto.

I tre diastereoisomeri dell'HBCDD,  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ , sono tutti e tre molecole chirali esistenti come coppie di enantiomeri (in particolare, in rapporto 50/50, pertanto abbiamo miscele racemiche così rappresentate (+/-)  $\alpha$ , (+/-)  $\beta$ , (+/-)  $\gamma$ ).

Spesso nelle miscele tecniche abbiamo altri due diastereoisomeri ( $\delta$  e  $\epsilon$ ) che nel prodotto finale di sintesi sono presenti in piccolissime percentuali (da 0,3 a 0,5% p/p); tali diastereoisomeri sono achirali, si tratta infatti di due forme "meso", e la loro presenza è probabilmente dovuta alle impurezze del materiale di partenza, come ad esempio la presenza di altri isomeri CDT sui quali avviene la bromurazione.

## 6.2 Metodi analitici di determinazione di HBCDD e composizione degli isomeri

La gas-cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS) è un metodo sensibile e comunemente utilizzato per analizzare i composti bromurati lipofili. Infatti, tale metodo analitico è stato utilizzato anche per determinare quantitativamente l'HBCDD in campioni ambientali. Tuttavia a causa delle elevate temperature utilizzate in GC/MS possiamo avere: decomposizione termica dell'HBCDD (a  $T > 190^{\circ}\text{C}$ ) e diversi processi di isomerizzazione (conversioni termiche degli isomeri), che non permettono di ottenere dati specifici su questi ultimi; da ciò si intuisce immediatamente come l'utilizzo di GC/MS possa determinare in generale la concentrazione totale dell'HBCDD e non la composizione in percentuale dei singoli diastereoisomeri, proprio a causa dei processi di conversione termica. Gli svantaggi caratteristici del metodo GC/MS e il crescente interesse per la determinazione della composizione degli isomeri di HBCDD hanno portato all'utilizzo del metodo cromatografico *High performance liquid chromatography*, HPLC, accoppiata alla spettrometria di massa (LC/MS). Infatti, per l'identificazione della composizione degli isomeri è necessario utilizzare il metodo cromatografico LC/MS che consente sia di individuare quantitativamente i diastereoisomeri che di separare gli enantiomeri attraverso l'utilizzo di una colonna HPLC chirale (figura 6). Un metodo analitico di gran lunga utilizzato in questi anni per la sua sensibilità e specificità è l'HPLC con ionizzazione elettrospray e spettrometria di massa tandem (LC/ESI-MS/MS).



**Figura 6.** Cromatografia LC/ESI-MS/MS della miscela dei tre diastereoisomeri su una colonna chirale  $\beta$ -ciclodestrina: si ottengono sei picchi separati.

### 6.3 Proprietà chimico-fisiche di HBCDD

Il composto chimico HBCDD è un solido bianco incolore, i suoi parametri chimico-fisici più importanti vengono indicati in tabella 3 di seguito riportata.

**Tabella 3.** Proprietà chimico-fisiche di HBCDD

Proprietà	Valore	Riferimento
<b>Formula chimica</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	
<b>Peso molecolare</b>	641.7 g/mol	
<b>Stato fisico</b>	Solido bianco incolore	
<b>Punto di fusione</b>	Il range varia approssimativamente: da 172-184°C a 201-205°C  Il valore di 190°C è utilizzato come valore medio e introdotto come input in EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances).  Per i diastereoisomeri: 179-181 °C αHBCDD 170-172 °C βHBCDD 207-209 °C γHBCDD	(Smith <i>et al.</i> , 2005)      (Smith <i>et al.</i> , 2005)
<b>Punto di ebollizione</b>	Non è stato determinato alcun punto di ebollizione in quanto il composto si decompone ad elevate temperature (si decompone a T>190°C), temperatura a cui avviene il riarrangiamento termico degli isomeri e la decomposizione del prodotto puro	(Peled <i>et al.</i> , 1995)
<b>Densità</b>	2,38 g/cm <sup>3</sup>  2,24 g/cm <sup>3</sup>	(Albemarle Corporation, 1994)  (Great Lakes Chemical Corporation, 1994)
<b>Tensione di vapore a 21°C</b>	6,3 x 10 <sup>-5</sup> Pa	(Stenzel and Nixon, 1997)
<b>Solubilità in acqua a 20°C</b>	66 µg/l, solubilità dell'intera miscela tecnica. Solubilità dei singoli diastereoisomeri: αHBCDD 48,8 µg/l βHBCDD 14,7 µg/l γHBCDD 2,1 µg/l	(MacGregor and Nixon, 2004)
<b>Coefficiente di partizione</b>	Log Kow = 5.62 (miscela tecnica)	(MacGregor and Nixon, 1997)

<b>n.ottanolo/acqua</b>	Singoli diastereoisomeri: $5.07 \pm 0.09$ , $\alpha$ HBCDD $5.12 \pm 0.09$ , $\beta$ HBCDD $5.47 \pm 0.10$ , $\gamma$ HBCDD	(Hayward <i>et al.</i> , 2006)
<b>Costante legge di Henry</b>	$0.75 \text{ Pa}\times\text{m}^3/\text{mol}$ Calcolata attraverso la tensione di vapore e solubilità in acqua ( $66\mu\text{g/l}$ )	
<b>Flash point</b>	Non applicabile	
<b>Inflammabilità</b>	Non applicabile, è un ritardante di fiamma	
<b>Proprietà esplosive</b>	Non applicabile	
<b>Proprietà ossidanti</b>	Non applicabile	

## 6.4 Caratteristiche ecotossicologiche di HBCDD

Per la valutazione della sicurezza della sostanza dal punto di vista ambientale è necessario valutare quantitativamente gli effetti ecotossici della sostanza nei vari comparti ambientali.

In linea di principio vanno protetti tutti gli organismi e gli ecosistemi. La valutazione del rischio ambientale considera i seguenti comparti:

- acquatico (sedimenti inclusi)
- terrestre
- atmosferico
- predatori al vertice della catena alimentare
- microrganismi nei sistemi di trattamento delle acque reflue

La determinazione delle PNEC è richiesta per l'elaborazione del CSA delle sostanze prodotte/importate in quantitativi superiori a 10 tonnellate/anno.

I dati usati per la derivazione delle PNEC derivano dalle prove di tossicità su singole specie effettuate in laboratorio. I dati ottenuti dai test di laboratorio sono di solito indicati come:

- la concentrazione letale che provoca, la morte nel x% (esempio 50%) delle specie considerate;
- la concentrazione che comporta l'inibizione di una determinata funzione, per esempio la crescita, nel x% (esempio 50%) delle specie considerate.

Esse sono espresse come la Concentrazione Letale ( $LC_x$ ) o la Concentrazione con Effetto ( $EC_x$ ) (ad esempio  $LC_{50}$  o  $EC_{50}$ ).

I valori di  $LC_{50}/EC_{50}$  sono solitamente ottenuti da test a breve termine, mentre i risultati di test a lungo termine o cronici sono più frequentemente riportati come NOEC (No Observed Effect Concentration) che corrisponde alla più alta concentrazione alla quale non si osserva alcun effetto.

Per “end point” si intende il tipo di effetto che viene misurato in un saggio tossicologico. Esempi di diversi endpoints:

- Mortalità
- Immobilizzazione
- Effetti sulla riproduzione
- Effetti sulla crescita degli individui
- Effetti sulla crescita di una popolazione
- Alterazione di parametri metabolici o fisiologici
- Alterazione di caratteristiche comportamentali

Gli endpoints più frequentemente utilizzati per la derivazione delle PNEC sono la letalità ( $LC_{50}$ ), la crescita ( $EC_x$  o NOEC) e la riproduzione ( $EC_x$  o NOEC).

Per la valutazione del rischio nel comparto acquatico, vengono considerate separatamente le acque dolci e le acque marine. Le PNEC sono ottenute dai dati di tossicità per gli organismi del comparto considerato (es.:  $LC_{50}$ , NOEC), applicando un opportuno fattore di sicurezza.

Più numerosi sono i dati e le specie analizzate, minore è il valore del fattore di sicurezza, inoltre, il fattore di sicurezza è più alto per i test a breve termine ( $EC_{50}/LC_{50}$ ) rispetto a quelli di lungo termine (NOEC) (tabella. 4).

**Tabella 4.** PNEC: comparto acqua

Informazioni disponibili	Fattore di sicurezza
Una L(E)C <sub>50</sub> acuta per ognuno dei tre livelli trofici (pesci, daphnia, alghe)	1000
Una NOEC cronica per almeno uno dei tre livelli trofici	100
Due NOEC croniche per almeno due livelli trofici diversi	50
NOEC croniche per almeno tre livelli trofici diversi	10

I dati sperimentali considerati per le proprietà ecotossiche di HBCDD sono stati estrapolati dal RAR di HBCDD e riportati nella tabella seguente:

**Tabella 5.** Dati ecotossicologici di HBCDD

COMPARTO ACQUATICO		
Invertebrati		
Daphnia Magna	NOEC 3,1 µg/l	(Drotter and Krueger, 1998)
Alghe		
Skeletonema costatum	$EC_{50}$ 52 µg/l	(Desjardius et al., 2005)
COMPARTO STP (SEWAGE TREATMENT PLANT - IMPIANTI DI TRATTAMENTO ACQUE REFLUE)		
Microrganismi	$EC_{50}$ 15 mg/l	(Schaefer and Siddiqui, 2003)
COMPARTO SEDIMENTI		
Invertebrati		
Lumbriculus Variegatus	NOEC 8,61 mg/kg dwt	(Octken et al., 2001)

## 6.5 Proprietà PBT di HBCDD

I criteri per l'identificazione delle sostanze PBT e vPvB sono riportate in allegato XIII del regolamento REACH.

Una sostanza che soddisfa i tre criteri enunciati qui di seguito, è una sostanza PBT:

Una sostanza soddisfa il criterio di persistenza (P) quando:

- il periodo di emivita nell'acqua di mare è superiore a 60 giorni, o
- il periodo di emivita in acqua dolce o di estuario è superiore a 40 giorni, o
- il periodo di emivita in sedimenti marini è superiore a 180 giorni, o
- il periodo di emivita in sedimenti d'acqua dolce o di estuario è superiore a 120 giorni, o
- il periodo di emivita nel suolo è superiore a 120 giorni.

La valutazione della persistenza nell'ambiente è basata sui dati disponibili relativi al periodo di emivita, raccolti in condizioni appropriate che sono descritte dal dichiarante.

Una sostanza soddisfa il criterio di bioaccumulo (B) quando:

- il fattore di bioconcentrazione (BCF) è superiore a 2000.

La valutazione del bioaccumulo è basata su dati misurati relativi alla bioconcentrazione in specie acquatiche. I dati utilizzati possono riguardare specie d'acqua dolce e specie d'acqua di mare.

Una sostanza soddisfa il criterio di tossicità (T) quando:

- la concentrazione senza effetti osservati (NOEC) a lungo termine per gli organismi marini o d'acqua dolce è inferiore a 0,01 mg/l, o
- la sostanza è classificata come cancerogena (categoria 1 o 2), mutagena (categoria 1 o 2), o tossica per la riproduzione (categoria 1, 2 o 3), o
- esistono altre prove di tossicità cronica, identificata dalle classificazioni T, R48, oXn, R48 a norma della direttiva 67/548/CEE.

Una sostanza che soddisfa i criteri enunciati qui di seguito è una sostanza vPvB:

Una sostanza è considerata molto persistente (vP) quando:

- il periodo di emivita in acqua di mare, acqua dolce o acqua di estuario è superiore a 60 giorni, o
- il periodo di emivita in sedimenti d'acqua di mare, d'acqua dolce o d'acqua di estuario è superiore a 180 giorni, o
- il periodo di emivita nel suolo è superiore a 180 giorni.

Una sostanza è considerata molto bioaccumulabile (vB) quando:

- il fattore di bioconcentrazione è superiore a 5.000.

La sostanza HBCDD soddisfa entrambi i criteri B e vB (BCF=18100, misurato), in aggiunta, i ritrovamenti nel biota rivelano la proprietà di biomagnificazione. Sono, inoltre, soddisfatti i criteri T (NOEC=3.1 µg/l per la Daphnia) e quello P nel suolo (periodo di emivita suolo aerobico > 120 d) e nei sedimenti. Il suo ritrovamento in campioni abiotici e biotici di aree remote, congiuntamente al lento tasso di degradazione in atmosfera, dimostrano che la sostanza è persistente nell'ambiente ed è soggetta a trasporto a lungo raggio sotto forma di aerosol [7].



## **6.6 Il software EU TGD Spreadsheet**

Il software EU TGD Spreadsheet è uno strumento di supporto decisionale per la valutazione dei rischi delle sostanze per l'uomo e l'ambiente; esso è stato sviluppato dal National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) e dal Department of Environmental Science della Radboud University, Nijmegen.

Il software si basa sul modello SimpleBox che determina la distribuzione e il destino dei prodotti chimici nell'ambiente. Nel modello si considera l'emissione delle sostanze chimiche nei comparti ambientali aria, acqua, suolo. Sulla base delle emissioni e dei parametri chimico-fisici della sostanza, il modello calcola le concentrazioni della sostanza in tutti i comparti ambientali. Per facilitare l'utilizzo di EU TGD Spreadsheet è stato inserito un foglio di lavoro "in & out" dove è possibile inserire tutti i dati di input relativi alla sostanza chimica analizzata.

Il software EU TGD Spreadsheet utilizza gli algoritmi presenti nel Capitolo R.16 Valutazione dell'esposizione ambientale della "Guida alle disposizioni in materia d'informazione e valutazione della sicurezza chimica".

### **6.6.1 Valutazione dell'esposizione ambientale e Scenari di Esposizione (ES)**

La valutazione della sicurezza chimica è il procedimento che identifica e descrive le condizioni in base alle quali la produzione e l'uso di una sostanza chimica sono considerate sicure. Ci sono tre passaggi principali nel procedimento di CSA, che sono:

- valutazione del pericolo
- valutazione dell'esposizione
- caratterizzazione del rischio

La valutazione del pericolo (hazard assessment) richiede la raccolta e la valutazione delle proprietà intrinseche della sostanza.

La valutazione dell'esposizione ambientale è il processo di stima della concentrazione della sostanza alla quale l'ambiente è o può essere esposto.

Pertanto, per effettuare una valutazione dell'esposizione ambientale è necessario analizzare e sviluppare i seguenti punti:

- stimare le emissioni in tutte le fasi del ciclo di vita della sostanza (produzione, formulazione, uso industriale, vita di servizio e rifiuti);

- caratterizzare i processi di degradazione, di distribuzione e di destino ambientale della sostanza;
- determinare le concentrazioni ambientali previste (PEC locali e regionali) della sostanza per tutti i comparti esposti.

Nella valutazione dell'esposizione ambientale è necessario quindi definire le condizioni di produzione e di utilizzo della sostanza chiamati "Scenari di Esposizione, (ES)"; uno scenario di esposizione è un insieme di informazioni che descrivono le condizioni produttive e l'uso della sostanza che possono provocare esposizioni all'uomo e/o all'ambiente. Tali condizioni includono:

1. le condizioni operative (OC): durata e frequenza di utilizzo, quantità di sostanza impiegata, concentrazione nel prodotto e temperatura;
2. le misure di gestione del rischio (RMMs): come la ventilazione locale, i sistemi di filtrazione dell'aria, il trattamento delle acque e l'equipaggiamento di protezione individuale.

Gli scenari di esposizione considerati costituiscono il punto di partenza per la stima dell'esposizione ambientale e per ogni ES è determinato il livello di esposizione ambientale.

Gli ES analizzati per la sostanza HBCDD sono: produzione e uso industriale di HBCDD utilizzato come ritardante di fiamma sia nel Polistirene Espanso (EPS) che nel Polistirene Estruso (XPS); essi corrispondono a scenari di esposizione "worst-case" (maggiore produzione e uso industriale di HBCDD in tonnellate/anno).

Nel RAR della sostanza chimica, sia per lo scenario di produzione che per gli scenari relativi agli usi industriali, generalmente sono presenti informazioni sito-specifiche in merito al rilascio annuale di HBCDD sia in aria che nelle acque di scarico. Inoltre, sono riportati i dati relativi alle emissioni annuali della sostanza sia su scala regionale che continentale.

In particolare, per lo scenario ambientale relativo alla produzione di HBCDD il RAR considera due siti di produzione (Sito A che si trova in Italia e Sito B che si trova nei Paesi Bassi); poiché il Sito A ha cessato l'attività di produzione nel 2003, per la valutazione del rischio ambientale è stato considerato soltanto il sito di produzione B. Il RAR riporta una produzione di HBCDD presso questo sito di 6000 tonnellate/anno, considerando 358 giorni di produzione/anno. In riferimento ai rilasci locali le emissioni in acqua (wastewater) sono pari a 0,73 kg/anno e in aria

inferiori a 2 kg/anno; per i rilasci regionali sono stati presi in considerazione i seguenti valori: emissioni in aria 2 kg/anno e emissioni in acqua (wastewater) 0,73 kg/anno.

In riferimento agli usi industriali, vengono utilizzate grandi quantità di HBCDD come ritardante di fiamma sia nel polistirene espanso (EPS, 3400 tonnellate/anno) che nel polistirene estruso (XPS, 3232 tonnellate/anno). Inoltre, nel RAR vengono identificati i siti che utilizzano la sostanza chimica e le relative informazioni sito-specifiche in relazione alle emissioni su scala locale in aria e nelle acque di scarico. Sulla base delle informazioni sito-specifiche sono stati selezionati, per l'elaborazione dei calcoli, gli scenari di esposizione ambientale più severi.

### **6.6.2 Stima dei livelli di esposizione ambientale**

Per ogni ES analizzato è determinato il livello di esposizione ambientale. Le stime dei livelli di esposizione ambientale, si basano su:

1. le stime sui rilasci della sostanza in acqua, aria e suolo
2. la modellazione del destino ambientale della sostanza chimica

Per la stima dei rilasci ci si può basare sull'utilizzo di:

1. Environmental Release Categories (ERCs): fattori di rilascio fissi (cautelativi);
2. Tabelle A e B del documento Technical Guidance Document [8] : fattori di rilascio in funzione delle proprietà chimico-fisiche e dei quantitativi;
3. Emission Scenario Documents (ESDs): descrizione di sorgenti, dei processi produttivi, delle vie di rilascio e modelli d'uso delle sostanze<sup>8</sup>;
4. Informazioni specifiche (dati misurati, descrizione dettagliata dei processi).

Il Software EU TGD Spreadsheet per la determinazione della stima dei rilasci su scala regionale utilizza fattori di rilascio cautelativi, le Environmental Release Categories (ERCs) presenti nel Capitolo R.16 Valutazione dell'esposizione ambientale della "Guida alle disposizioni in materia d'informazione e valutazione della sicurezza chimica" (tabella 6).

---

• <sup>8</sup> OECD database <http://apli1.oecd.org/ehs/urchem.nsf>

**Tabella 6.** Parametri di defaults ERCs per la stima dei rilasci regionali

No	ERC	Default worst case release factors resulting from the conditions of use described in the ERCs. Grey cells indicate release factors which are used for the regional release estimation only (and not for the local one).		
		to air	to water (before STP)	to soil
1	Manufacture of chemicals	5%	8%	0.01%
2	Formulation of mixtures	2.5%	2%	0.01%
2	Formulation in materials	30%	0.2%	0.1%
4	Industrial use of processing aids	100%	100%	5%
5	Industrial inclusion into or onto a matrix	50%	50%	1%.
6A	Industrial use of intermediates	5%	2%	0.1%
6B	Industrial use of reactive processing aids	0.10%	5%	0.025%
6C	Industrial use of monomers for polymerisation	5%	5%	0%
6D	Industrial use of auxiliaries for polymerisation	35%	0.005%	0.025%
7	Industrial use of substances in closed systems	5%	5%	5%
8A	Wide dispersive indoor use of processing aids, open	100%	100%	n.a.
8B	Wide dispersive indoor use of reactive substances , open	0.10%	2%	n.a.
8C	Wide dispersive indoor use, inclusion into or onto a matrix	15%	1%	n.a.
8D	Wide dispersive outdoor use of processing aids, open	100%	100%	20%
8E	Wide dispersive outdoor use of reactive substances, open	0.10%	2%	1%
8F	Wide dispersive outdoor use, inclusion in matrix	15%	1%	0.5%
9A	Wide dispersive indoor use in closed systems	5%	5%	n.a.
9B	Wide dispersive outdoor use in closed systems	5%	5%	5%
10A	Wide dispersive outdoor use of long-life articles, low release	0.05%	3.2%	3.2%
10B	Wide dispersive outdoor use of long-life articles, high or intended release	100%	100%	100%
11A	Wide dispersive indoor use of long-life articles, low release	0.05%	0.05%	n.a.
11B	Wide dispersive indoor use of long-life articles, high or intended release	100%	100%	n.a.
12A	Industrial processing of articles with abrasive techniques (low release)	2.5%	2.5%	2.5%
12B	Industrial processing of articles with abrasive techniques (high release)	20%	20%	20%

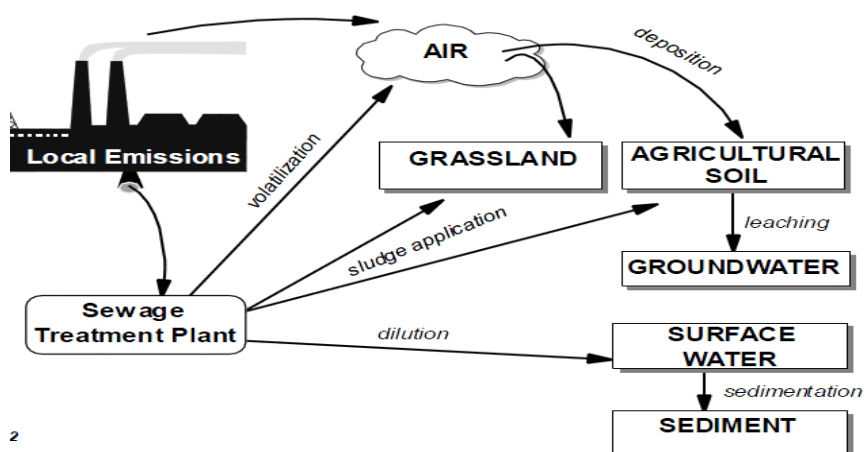
Il passo successivo è relativo all'analisi del destino e del comportamento ambientale della sostanza chimica, per cui si considerano i relativi processi di trasformazione e distribuzione della sostanza nei diversi comparti ambientali. Le informazioni relative al comportamento e al destino ambientale della sostanza nell'ambiente sono necessarie al fine di poter prevedere la PEC nei diversi comparti ambientali. Nota la concentrazione del contaminante nel compartimento biotico

e la sua tossicità si possono studiare gli effetti. Per uno studio dettagliato di come una sostanza chimica pericolosa si distribuisce nell'ambiente si dovrebbero considerare i seguenti comparti ambientali:

- Aria;
- Acqua;
- Suolo;
- Sedimenti;
- Microrganismi in STP.

Alcuni parametri che indicano il destino di una sostanza chimica sono in particolare la volatilizzazione (aria/acqua), l'adsorbimento (suolo/acqua) e la bioconcentrazione (biota/acqua).

I livelli di esposizione ambientale sono determinati su scala locale e su scala regionale. Per la determinazione delle concentrazioni ambientali previste su scala locale (PEC locali) si considerano le emissioni puntiformi con effetto prevalente a scala locale, si tratta di concentrazioni sito-specifiche per ciascun sito o di un generico sito "worst case" (generic local) o di valori medi di concentrazione per il numero totale di siti (figura 7). Per la determinazione della PEC regionale si considerano i rilasci su un'area più ampia che hanno un effetto a scala regionale.



**Figura 7.** Emissioni locali e vie di distribuzione

### 6.6.3 Caratterizzazione del rischio per l'ambiente

Dopo aver determinato il livello di esposizione ambientale può essere effettuata la caratterizzazione del rischio, confrontando i livelli di esposizione attesi con i livelli previsti di non effetto derivanti dalla valutazione del pericolo della sostanza chimica in analisi. Quindi, la caratterizzazione del rischio per l'ambiente si effettua attraverso un confronto tra le concentrazioni ambientali previste (PEC) e le concentrazioni previste prive di effetto (PNEC) per ogni comparto ambientale:

Rapporto di caratterizzazione del rischio, **RCR= PEC/PNEC**

I rischi risulteranno adeguatamente controllati se  $PEC < PNEC$ ; se tale condizione non è soddisfatta il processo di valutazione può essere ripetuto “affinando”, attraverso una indagine più approfondita, le informazioni iniziali. Ci sono tre opzioni per affinare il processo di valutazione:

1. migliorare la valutazione di pericolo: attraverso l'ottenimento di più dati
2. migliorare la valutazione dell'esposizione: assicurandosi che la stima dell'esposizione è realistica e riflette le condizioni di utilizzo definite nello ES impostato inizialmente
3. migliorare le condizioni produttive o di utilizzo: introducendo, ad esempio, misure di gestione del rischio più severe (RMMs) o cambiando le condizioni operative (OC).

Se il rapporto PEC/PNEC non può essere ridotto ulteriormente e non si può dimostrare il controllo del rischio per un determinato scenario, la sostanza chimica è candidata per misure di riduzione del rischio (es. restrizione, autorizzazione, ect...).

#### **6.6.4 Il software EU TGD Spreadsheet e la determinazione delle PEC Locali e Regionali**

Una delle questioni fondamentali per la determinazione delle PEC nell'ambiente acquatico è capire se la sostanza passa attraverso un impianto di trattamento delle acque reflue (STP) prima di essere rilasciata nell'ambiente (acque dolci e acque marine) e in caso affermativo, attraverso quale tipologia di impianto di trattamento.

Le condizioni che si riferiscono al trattamento delle acque reflue negli impianti industriali possono variare. Molti impianti industriali sono generalmente collegati ad un impianto di trattamento delle acque reflue comunali oppure hanno impianti di trattamento in loco. Il grado di rimozione di un impianto di depurazione dipende dai parametri chimico-fisici, dalle proprietà biologiche della sostanza (biodegradazione, adsorbimento su fanghi di sedimentazione) e dalle condizioni di funzionamento/operative dell'impianto. Infatti, è necessario considerare che l'efficacia di eliminazione degli impianti di trattamento è molto variabile e dipende dalle condizioni operative, quali ad esempio: tempo di ritenzione nella vasca di aerazione, intensità di aerazione, età dei fanghi, grado di utilizzo dell'impianto, capacità di ritenzione delle acque piovane, ecc.

Se non si hanno dati specifici sull'impianto di trattamento utilizzato è possibile utilizzare il Simple Treat Model come impianto di trattamento comunale. Esso ha determinate caratteristiche:

Capacità STP: 10000 [eq] (CAPACITYstp)

Quantità di acque reflue per abitante: 200 l/d (WASTEWinhab.)

Surplus fango per abitante: 0,011 kg/d (SURPLUSsludge)

Concentrazione di materiale sospeso nelle acque reflue : 0,45 kg/m<sup>3</sup> (SUSPconc.inf)

Il modello Simple Treat è stato utilizzato nel RAR della sostanza HBCDD. I dati di input che sono stati utilizzati per la stima del destino di HBCDD in STP sono i seguenti:

costante di velocità totale di degradazione in STP: 0

Tensione di vapore:  $8.3 \times 10^{-8}$  kPa (25 °C)

solubilità in acqua: 0.066 mg/l (20 °C)

peso molecolare: 641.7

log Kow: 5.625

costante legge di Henry: H = 0.75

Da qui è possibile ottenere i dati di output relativi alla rimozione di HBCDD che avviene nell'STP:

#### RIMOZIONE IN STP

Adsorbimento su fanghi: 79,2% ( $F_{stp\text{sludge}}$ )

Quantità rilasciata in acqua: 20,6% ( $F_{stp\text{water}}$ )

Quantità degradata in STP: 0%

Quantità evaporata in aria: 0,2% ( $F_{stp\text{air}}$ )

Rimozione: 79,4%

Dove  $F_{stp}$  corrisponde alla frazione di rilascio della sostanza da STP.

Il calcolo indica che l'eliminazione totale di HBCDD in STP è di circa l'80%, la maggior parte della sostanza è assorbita dai fanghi.

Circa il 21% della sostanza è rilasciata in acqua e una piccola quantità di HBCDD è rilasciata in aria. Tali dati vengono utilizzati per il calcolo della PEC in ambiente acquatico.

Per le valutazioni su scala locale, si ipotizza che una sorgente puntiforme stia rilasciando le proprie acque reflue ad un impianto STP di depurazione. La concentrazione della sostanza nelle acque reflue non trattate possono essere calcolate considerando il rilascio totale di acque reflue al depuratore (*local emission to wastewater during episode, kg/d*) e la portata effluente (di rilascio) dal depuratore (l/d):

$$C_{\text{local inf}} = \frac{E_{\text{localwater}} \cdot 10^6}{\text{EFFLUENT}_{\text{stp}}}$$

dove:

$C_{\text{local inf}}$  = Concentrazione della sostanza nelle acque reflue non trattate (mg/l)

$E_{\text{localwater}}$  = rilascio totale di acque reflue al depuratore (kg/d)

$\text{EFFLUENT}_{\text{stp}}$  = portata di rilascio dal depuratore (l/d)

In mancanza di dati specifici su  $\text{EFFLUENT}_{\text{stp}}$  si dovrebbe utilizzare un flusso medio di acqua di scarico pro-capite di 200 l/d per una popolazione di 10.000 abitanti.

$$\text{EFFLUENT}_{\text{stp}} = \text{CAPACITY}_{\text{stp}} \cdot \text{WASTEWATER}_{\text{inhab.}}$$



Capacità locale STP: 10000 (CAPACITY<sub>stp</sub>)

Quantità di wastewater per abitanti: 200 l/d (WASTEW<sub>inhab.</sub>)

La concentrazione della sostanza presente nella portata in uscita dal depuratore è calcolata considerando la concentrazione di sostanza nelle acque reflue non trattate e la frazione di sostanza rilasciata in acqua dopo il trattamento con l'impianto STP:

$$C_{localeffluent} = C_{local\ inf} \bullet F_{stpwater}$$

dove:

$C_{localeffluent}$  = concentrazione della sostanza nelle acque trattate dall'impianto STP (mg/l)

$C_{local\ influent}$  = concentrazione della sostanza nelle acque reflue non trattate (mg/l)

$F_{stpwater}$  = frazione rilasciata direttamente in acqua dal depuratore

Per il calcolo della PEC nelle acque superficiali in assenza di STP, il valore di  $F_{stpwater}$ , dovrebbe essere impostato pari a 1 e i valori relativi a  $F_{stp\ air}$  e a  $F_{stp\ sludge}$  dovrebbero essere impostati pari a zero.

Per calcolare la  $PEC_{stp}$ , cioè la concentrazione della sostanza alla quale i microrganismi presenti nei fanghi attivi sono esposti e per la successiva caratterizzazione del rischio dei microrganismi presenti in STP, si può ipotizzare che in caso di miscelazione omogenea nel serbatoio STP, la concentrazione della sostanza presente nei fanghi è uguale alla concentrazione della sostanza presente nelle acque reflue dopo trattamento ( $C_{local\ effluent}$ ):

$$PEC_{stp} = C_{localeffluent}$$

dove, appunto, la  $PEC_{stp}$  (mg/l) è la PEC per i microrganismi nell'impianto di trattamento STP.

Le acque reflue trattate dall'impianto STP vengono rilasciate nelle acque superficiali. Per la determinazione della PEC locale per il comparto acquatico ( $PEC_{local\ water}$ ) è necessario fare le seguenti due assunzioni:

- completa miscelazione delle acque reflue trattate con le acque superficiali;

- vengono ignorati i processi di degradazione, di volatilizzazione e di sedimentazione della sostanza.

Il calcolo della PEC<sub>localwater</sub> implica diversi passaggi sequenziali, tra cui la determinazione della concentrazione della sostanza nelle acque superficiali dopo il rilascio da STP. A tal scopo è necessario considerare gli effetti di diluizione applicando un fattore di diluizione. I fattori di diluizione possono variare in un ampio range che va da 1 (per esempio in caso di letti di fiumi asciutti in estate) fino a 100.000 (de Greef e de Nijs, 1990). Il fattore di diluizione è generalmente legato allo scenario di rilascio. Ad esempio, nel caso di prodotti di largo consumo e con impianti di trattamento comunali è raccomandato l'utilizzo di un fattore di diluizione pari a 10; tale valore è inoltre raccomandato nel caso in cui non sono disponibili dati specifici.

. Si deve, inoltre, notare che con l'assunzione relativa alla completa miscelazione delle acque reflue in acque superficiali non si tiene conto del fatto che nella zona di miscelazione si possono avere maggiori concentrazioni della sostanza in esame. Nel caso di valutazioni sito-specifiche, il fattore di diluizione che viene applicato per il calcolo della concentrazione locale della sostanza nelle acque superficiali non deve essere superiore a 1000. La concentrazione locale nelle acque superficiali (**C<sub>localwater</sub>**) è calcolata come segue:

$$C_{localwater} = \frac{C_{localeffluent}}{(1 + k_{psusp} \bullet SUSP_{water} \bullet 10^{-6}) DILUTION}$$

dove:

C<sub>localwater</sub> = concentrazione locale della sostanza nelle acque superficiali (mg/l)

C<sub>localeffluent</sub> = concentrazione della sostanza nelle acque reflue dopo trattamento (mg/l)

K<sub>psusp</sub> = coefficiente di ripartizione del materiale sospeso (l/kg)

SUSP<sub>water</sub> = concentrazione del materiale sospeso nel fiume (mg/l)

DILUTION = fattore di diluizione

EU TGD Spreadsheet utilizza un fattore di diluizione (DILUTION) pari a 10 e per la concentrazione del materiale sospeso nel fiume (SUSP<sub>water</sub>) un valore di default pari a 15.

Il coefficiente di partizione solido-acqua nel materiale sospeso, K<sub>psusp</sub>, è dato dal prodotto tra la frazione di carbonio organico nel materiale sospeso (F<sub>ocususp</sub>) e il coefficiente di ripartizione carbonio organico-acqua (K<sub>oc</sub>):

$$Kpsusp = Focsusp \bullet Koc$$

Per l'esabromociclododecano il RAR utilizza come kpsusp un valore pari a 4540 l/kg (Koc è pari a  $4,54 \times 10^4$  l/kg e Focsusp è pari a 0,1 kg/kg).

Per la valutazione della esposizione umana indiretta e dell'inquinamento secondario si valuta la concentrazione locale media annuale in acque superficiali della sostanza in analisi (Clocalwaterannual):

$$Clocalwaterannual = Clocalwater \bullet \frac{Temission}{365}$$

dove:

Clocalwater = concentrazione locale della sostanza in acque superficiali (mg/l);

Temission = numero di giorni di emissione  $\left( \frac{usoannuale, kg / y}{usogiornaliero, kg / y} \right)$  (d/y);

Clocalwaterannuale = concentrazione locale media annuale della sostanza in acque superficiali (mg/l).

La concentrazione su scala regionale, PECregionalwater, è usata come concentrazione di fondo per la determinazione della PECwater su scala locale. Pertanto, le PEC locali sono le seguenti:

$$PEClocalwater = Clocalwater + PECregionalwater$$

$$PEClocalwaterannual = Clocalwaterannual + PECregionalwater$$

dove:

PEClocalwater = concentrazione ambientale prevista della sostanza durante un episodio di rilascio (mg/l);

Clocalwater = concentrazione locale della sostanza nelle acque superficiali (mg/l);

PECregionalwater = concentrazione regionale della sostanza in acque superficiali (mg/l);

Clocalwaterannual = concentrazione locale media annuale della sostanza in acque superficiali (mg/l).

La concentrazione locale nei sedimenti durante un episodio di rilascio, PEClocal per i sedimenti (PEClocalsed), è ottenuta dalla PEClocalwater e dalle caratteristiche dei materiali in sospensione nel corpo idrico:

$$PEC_{localsed} = \frac{K_{susp-water}}{RHO_{susp}} \bullet PEC_{localwater} \bullet 1000$$

dove:

$PEC_{localwater}$  = concentrazione in superficie durante un episodio di rilascio (mg/l);

$K_{susp-water}$  = coefficiente di ripartizione materiale sospeso-acqua ( $m^3/m^3$ );

$RHO_{susp}$  = densità del materiale sospeso ( $kg/m^3$ );

$PEC_{localsed}$  = concentrazione ambientale prevista nei sedimenti (mg/kg).

Il coefficiente  $K_{susp-water}$  è calcolato con la seguente espressione:

$$K_{susp-water} = F_{watersusp} + \left[ F_{solidsusp} \bullet \left( \frac{K_{psusp}}{1000} \times RHO_{solid} \right) \right]$$

dove  $F_{watersusp}$  è la frazione di acqua nel comparto materiale sospeso ( $0,9 m^3/m^3$ ), mentre  $F_{solidsusp}$  è la frazione di solido nel materiale sospeso ( $0,1 m^3/m^3$ );  $K_{psusp}$  è il coefficiente di partizione solido-acqua nel materiale sospeso (per HBCDD è pari a 4540 l/kg) e  $RHO_{solid}$  è la densità della fase solida ( $2500 kg/m^3$ ).

Il RAR di HBCDD, riporta un valore di  $K_{susp-water}$  pari a 1136.

Attraverso l'utilizzo dei dati di default presenti nella guida tecnica è possibile determinare il peso specifico apparente ( $RHO_{comp}$ ) per i diversi comparti: suolo, sedimenti e materiale in sospensione:

$$RHO_{comp} = F_{solidcomp} \bullet RHO_{solid} + F_{watercomp} \bullet RHO_{water} + F_{aircomp} \bullet RHO_{air}$$

dove:

$F_{xcomp}$  = frazione della fase x nel comparto

$RHO_x$  = densità della fase x

Dai dati di default della guida tecnica e utilizzati nel RAR di HBCDD otteniamo  $RHO_{susp}$  necessario per la determinazione della  $PEC_{localsed}$ :

$$RHO_{susp} = (0,1 \times 2500) + (0,9 \times 1000) + (0,2 \times 1,3) = 1150 kg/m^3$$

I pesi specifici apparenti dei diversi comparti,  $RHO_{comp}$ , dai valori di default della guida tecnica risultano:

$$RHO_{sed} = 1300 kg/m^3$$

$$RHO_{soil} = 1700 \text{ kg/m}^3$$

Nella valutazione dell'esposizione locale per l'ambiente marino, il fattore di diluizione e la presenza (o assenza) di impianti di trattamento STP hanno notevoli influenze sulla concentrazione della sostanza in acqua di mare ( $C_{localseawater}$ ). In prima istanza, si deve prendere in considerazione se gli effluenti sono trattati in STP o meno. Inoltre, il fattore di diluizione utilizzato in ambiente marino è maggiore rispetto a quello utilizzato nel caso del rilascio della sostanza in acque dolci, ad es. nel caso in cui non siano disponibili informazioni specifiche e si consideri uno scenario "worst-case", si utilizza come fattore di diluizione un valore pari a 100. La concentrazione locale in acqua di mare ( $C_{localseawater}$ ) può essere ottenuta mediante la seguente formula matematica:

$$C_{localseawater} = \frac{C_{localeffluent}}{(1 + K_{psusp} \bullet SUSP_{water} \bullet 10^{-6}) DILUTION}$$

dove:

$C_{localeffluent}$  = concentrazione della sostanza nelle acque reflue trattate (mg/l);

$K_{psusp}$  = coefficiente di partizione solido-acqua nel materiale sospeso (l/kg);

$SUSP_{water}$  = concentrazione di materiale sospeso nell'acqua di mare (mg/l, valore di default pari a 15 mg/l);

$DILUTION$  = fattore di diluizione (pari a 100);

$C_{localseawater}$  = concentrazione locale nell'acqua di mare durante un episodio di rilascio (mg/l);

Per la valutazione della esposizione umana indiretta e dell'inquinamento secondario si valuta una concentrazione locale media annuale in acque marine della sostanza in analisi ( $C_{localseawaterannual}$ ):

$$C_{localseawaterannual} = C_{localseawater} \bullet \frac{T_{emission}}{365}$$

dove:

$C_{localseawater}$  = concentrazione locale della sostanza in acque marine (mg/l);

$T_{emission}$  = numero di giorni di emissione  $\left( \frac{uso_{annuale}, kg / y}{uso_{giornaliero}, kg / d} \right)$  (d/y);

Clocalseawaterannual = concentrazione locale media annuale della sostanza in acque marine (mg/l).

La concentrazione su scala regionale (PECregionalseawater) è utilizzata per determinare la concentrazione su scala locale (PEClocalseawater):

$$PEClocalseawater = Clocalseawater + PECregionalseawater$$

$$PEClocalseawaterannual = Clocalseawaterannual + PECregionalseawater$$

La determinazione della PEClocal per sedimenti in acqua marina è determinata in maniera simile alla PEClocalsed in acqua dolce:

$$PEClocalseased = \frac{K_{susp - water}}{RHO_{susp}} PEClocalseawater \bullet 1000$$

PEClocalseawater = concentrazione della sostanza in acqua marina durante un episodio di rilascio (mg/l);

K<sub>susp-water</sub> = coefficiente di partizione materiale sospeso-acqua (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>);

RHO<sub>susp</sub> = densità del materiale in sospensione (kg/m<sup>3</sup>);

PEClocalseased = concentrazione ambientale della sostanza prevista nei sedimenti (mg/kg).

Dopo aver analizzato in dettaglio gli algoritmi utilizzati per ottenere le diverse PEClocali è necessario analizzare i processi di determinazione delle PECregionali, in ambiente acquatico e nei sedimenti. Nel calcolo delle PECregionali è importante la scelta dei parametri input. L'approccio iniziale, per la determinazione delle PECregionali, prevede l'uso di uno "standard regional environment". Nel caso in cui si abbiano a disposizione informazioni specifiche sul sito di rilascio, esse possono essere utilizzate per affinare ulteriormente i calcoli.

I calcoli si basano su aree densamente abitate (20 milioni di abitanti) aventi una superficie di 4,0 x 10<sup>4</sup> km<sup>2</sup>. Nella guida tecnica sono riportati i parametri relativi ad uno "standard regional environment" e tali parametri sono il punto di partenza per effettuare le valutazioni dell'esposizione su scala regionale (tabella 7).

**Tabella 7.** Parametri che caratterizzano lo “standard regional environment”.

Parameter	Value in regional model
area of the regional system	4.104 km <sup>2</sup>
area fraction of water	0.03
area fraction of natural soil	0.27
area fraction of agricultural soil	0.60
area fraction of industrial/urban soil	0.10
mixing depth of natural soil	0.05 m
mixing depth of agricultural soil	0.2 m
mixing depth of industrial/urban soil	0.05 m
atmospheric mixing height	1000 m
depth of water	3 m
depth of sediment	0.03 m
fraction of the sediment compartment that is aerobic	0.10
average annual precipitation	700 mm-yr-1
wind speed	3 m-s-1
residence time of air	0.7 d
residence time of water	40 d
fraction of rain water infiltrating soil	0.25
fraction of rain water running off soil	0.25
EU average connection percentage to STP	80%

La quantità totale di acque reflue non trattate (wastewater) è ricavata dal prodotto tra la quantità di acque reflue non trattate per abitante ed il numero di abitanti nella regione. Utilizzando un flusso pro-capite di 200 l/d (equivalente al valore utilizzato in Simple Treat Model) ed una popolazione di 20 milioni di abitanti si ottiene una quantità di acque reflue rilasciate pari a  $4,0 \times 10^9$  l/d. La maggior parte delle caratteristiche rilevanti del comparto costiero sono simili al comparto acqua dolce .

## 6.7 Analisi dei risultati

Nel software EU TGD Spreadsheet sono stati introdotti i dati di input presenti nel RAR della sostanza chimica analizzata. Per alcuni scenari analizzati sono stati modificati alcuni dati di default presenti in EU TGD Spreadsheet, come:

- i Fattori di Sicurezza utilizzati per la determinazione delle PNEC. Essi sono risultati essere diversi da quelli utilizzati dal RAR della sostanza;
- i fattori di diluizione necessari per il calcolo delle PEC.

Il software EU TGD Spreadsheet, utilizza diversi fattori di diluizione (**DILUTION**) per il calcolo delle PEC locali: un fattore di diluizione pari a 10 per il comparto acqua dolce e un fattore di diluizione pari a 100 per il comparto marino; tali valori risultano differenti da quelli presenti nel RAR della sostanza dove, per alcuni scenari analizzati come quello della produzione di HBCDD, si considera sia per il comparto acqua dolce che per il comparto marino un fattore di diluizione pari a 1000.

I valori delle PNEC utilizzate per la valutazione del rischio ambientale sono riportate nella tabella seguente (tabella 8):

**Tabella 8.** PNEC utilizzate per la valutazione del rischio ambientale per la sostanza HBCDD

Comparto	Assessment Factor (AF)	PNEC
Acque dolci	10	0,31 µg/l
Mare	100	0,03 µg/l
Sedimenti	10	0,86 mg/kg
Sedimenti marini	50	0,17 mg/kg
Microrganismi in STP	100	0,15 mg/kg

Attraverso il software EU TGD Spreadsheet sono stati determinati i rapporti di caratterizzazione del rischio (RCR) per i vari scenari di esposizione analizzati. Dal momento che tali RCR si discostano da quelli presenti nel RAR a causa delle differenti assunzioni che si fanno nel software e nel RAR della sostanza chimica in esame, è stato possibile trarre solo delle conclusioni qualitative in merito al rischio ambientale per i vari comparti analizzati.

In particolare in relazione agli ES analizzati, si evince che:

- la valutazione del rischio per i microrganismi nell'impianto di trattamento STP ha condotto a risultati per i quali vi è la necessità di limitare i rischi nel caso di uso industriale di HBCDD nel polistirene estruso (XPS compound e powder);



- la valutazione del rischio ottenuta per il comparto acque dolci e relativi sedimenti ha dato risultati per i quali vi è la necessità di limitare il rischio nel caso di uso industriale di HBCDD nel polistirene estruso (XPS compound);
- la valutazione del rischio ottenuta per il comparto acque marine e relativi sedimenti ha generato risultati per i quali vi è la necessità di limitare il rischio nel caso di uso industriale di HBCDD nel polistirene estruso (XPS compound e powder).

I risultati ottenuti confermano quelli del RAR e quindi la necessità di intervenire a livello normativo con l'adozione di strumenti di gestione dei rischi.

La sostanza è stata introdotta recentemente in allegato XIV del regolamento REACH insieme ad altre cinque sostanze:

- 5-ter-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)
- 4,4'-diamminodifenilmetano (MDA)
- di(2-etilesil) ftalato (DEHP)
- ftalato benzilico butilico (BBP)
- ftalato dibutilico (DBP)

Di conseguenza, gli operatori che intendono immettere sul mercato o usare tali sostanze devono dimostrare che sono state adottate le misure di sicurezza per controllare adeguatamente i rischi attraverso una richiesta di autorizzazione secondo quanto prescritto dal Titolo VII del Regolamento REACH.

## 7. CONCLUSIONI

L'attività di stage ha riguardato le tematiche inerenti la sicurezza delle sostanze chimiche nel contesto dei regolamenti REACH e CLP, emanati recentemente in sede comunitaria, che hanno modificato il quadro normativo precedente introducendo una valutazione preventiva delle sostanze, al fine di dimostrare l'assenza di rischi per l'uomo e per l'ambiente in tutte le fasi del loro ciclo di vita.

Nello stage sono stati approfonditi gli aspetti regolamentari delle due norme, con l'analisi degli obblighi, delle procedure e delle misure di gestione dei rischi. Una parte notevole dello stage si è focalizzata sul processo di valutazione della sicurezza chimica attraverso lo studio delle guide tecniche, sviluppate dall'agenzia europea delle sostanze chimiche.

In particolare, in riferimento alla valutazione della sicurezza chimica di una sostanza dal punto di vista ambientale, sono state analizzate in dettaglio tutte le fasi di un Chemical Safety Assessment:

- valutazione del pericolo
- valutazione dell'esposizione
- caratterizzazione del rischio

Come caso studio è stata analizzata l'esabromociclododecano, una sostanza "estremamente problematica" per gli aspetti ambientali a causa delle sue caratteristiche PBT. Dal Risk Assessment Report (RAR) della sostanza, realizzato in sede europea, sono stati individuati gli scenari di esposizione ambientale "worst case", e per questi, attraverso l'uso del software EU TGD Spreadsheet, è stato caratterizzato il rischio della sostanza.

I dati ottenuti con l'applicazione del modello, sono in accordo con le valutazioni del rapporto europeo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Regolamento (CE) N. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE.
- [2] Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006.
- [3] European Chemical Agency, *Guida alle prescrizioni in materia di informazione e alla valutazione della sicurezza chimica*, 2008.
- [4] European Chemical Agency, *Introductory Guidance on the CLP Regulation*, 2009.
- [5] Paris P., Esposito D., Pace E., Romoli D. *Strumenti regolamentari per la limitazione del rischio delle sostanze chimiche: il caso studio dell'esabromociclododecano*. Ecomondo 13° Fiera Internazionale di Recupero di Materia ed Energia e dello Sviluppo Sostenibile, Rimini, ottobre 2009.
- [6] Janak k., Covaci A., Voorspoels S., Becher G., Hexabromocyclododecane in Marine Species from the Western Scheldt Estuary: Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Accumulation 2005, *Environmental Sci. Technol.*, 39, p.1987-1994.
- [7] ECHA, *Member State Committee support document for identification of Hexabromocyclododecane and all major diastereoisomers identified as a substance of very high concern*; ottobre 2008.
- [8] Institute for Health and Consumer, European Chemicals Bureau Protection, *Technical Guidance Document on Risk Assessment*, 2003.