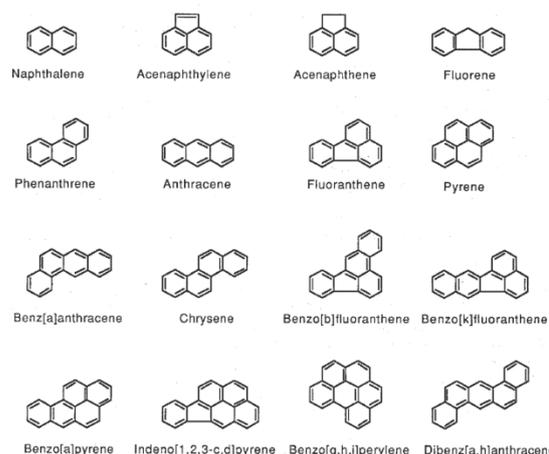


Attualità

LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE NELLE LISTE DELL'ECHA. NOTA 1 - I PRODOTTI AROMATICI DA 1 A 6 ANELLI

Ferruccio Trifirò

Diversi prodotti aromatici da 1 a 6 anelli hanno delle restrizioni nel loro uso in Europa, essendo presenti nelle liste delle sostanze sotto controllo da parte dell'ECHA, nell'ambito della direttiva Reach. In questa nota sono riportati gli aromatici costituiti solo da atomi di C e H presenti nella "Candidate List", nella "Authorization List", nella "Restriction List", nella lista delle sostanze "CoRAP" e nella "Preregistration List".



Con questa nota si inizierà una serie di articoli sulla tossicità per il genere umano e per l'ambiente di sostanze chimiche presenti sul mercato, riportate come famiglie nella lista delle sostanze sotto controllo da parte dell'ECHA (Agenzia Europea della Chimica). Si partirà con la famiglia degli Idrocarburi Poli aromatici (chiamati IPA o PAH in inglese). In particolare, si analizzeranno gli aromatici costituiti solo da atomi di C e H che sono o si potrebbero trovare all'interno di prodotti e articoli presenti sul mercato in Europa, che sono stati inseriti, a causa della loro tossicità nelle 3 liste delle obbligazioni, emanate dall'ECHA, a cui sono sottoposte le industrie in Europa: la "Candidate List" [1], l'"Authorization List" [2] e la "Restriction List" [3]. Esiste anche la lista delle Sostanze "CoRAP" [4] dove sono riportate quelle registrate ma poco tossiche, non presenti per adesso in nessuna delle precedenti liste. Tutte le sostanze sono presenti anche nella "Preregistration List" [5] dove è possibile trovare le sostanze presenti sul mercato non tossiche e/o poco utilizzate in Europa e quindi non presenti nelle precedenti liste.

Nella "Candidate List" sono riportate le "Sostanze estremamente preoccupanti" (SVHC), presenti in concentrazione >0,1% in peso negli articoli in commercio, della cui presenza devono essere subito informati i consumatori, tramite le etichette poste sui prodotti e che sono "candidate" per essere collocate nella "Authorization List" e quindi potrebbero essere eliminate dal mercato. Le sostanze "SVHC" sono le seguenti: quelle che hanno tossicità per il genere umano 1A e 1B (ossia o sono sicuramente tossiche o probabili), o che hanno specifiche tossicità per gli organismi umani e l'ambiente equivalenti alle precedenti (per esempio gli interferenti endocrini) o sono PBT (persistenti, bioaccumulanti e tossiche) o vPvB (molto persistenti e molto bioaccumulanti). Il tipo di tossicità delle diverse sostanze riportate in questa nota è presa dal regolamento CLP (Classification, Labeling and Packaging of Substances) dell'Europa.

Le sostanze "SVHC" è molto probabile che nel corso degli anni potranno essere inserite nella "Authorization List", a seguito del loro tossicità e, per rimanere sul mercato, avranno bisogno di una autorizzazione da parte dell'ECHA [6-9]. È altrettanto prevedibile che passeranno dalla "Candidate List" all'"Authorization List" le sostanze presenti nei prodotti utilizzati in grandi quantità e che durante il loro uso possono essere immesse nell'ambiente e/o avere contatti con

il genere umano. Queste sostanze saranno eliminate dal mercato e sarà data l'autorizzazione da parte dell'ECHA solo per gli usi meno pericolosi (per esempio se utilizzate come intermedi). Infine ci sono le sostanze presenti nella "Restriction List" che hanno solo diverse restrizioni in alcuni dei loro utilizzi, a causa della loro tossicità, e la restrizione consiste in un limite di concentrazione in peso della loro presenza in alcuni o in tutti quegli articoli presenti sul mercato.

Nella "Restriction List" sono presenti sia sostanze che sono nelle due precedenti liste, ma anche sostanze tossiche non presenti in queste due liste che sono presenti sul mercato in Europa ma anche non presenti. Nella "Restriction List" sono infatti presenti anche sostanze tossiche che non sono componenti dei formulati presenti sul mercato, perché utilizzate solo per produrre



intermedi (per esempio il benzene ed il toluene), ma che potrebbero essere presenti come impurezza nei prodotti e per questo ci sono restrizioni sulla la loro concentrazione nei diversi prodotti. Inoltre nella "Restriction List" ci sono

sostanze tossiche che per adesso non sono presenti sul mercato o lo sono poco e quindi per questo non sono state inserite nella "Candidate List", ma che potrebbero entrare in futuro sul mercato, come alternative alle attuali "SVHC" che verranno eliminate (per esempio alcuni aromatici a 5 anelli) e per precauzione viene proibita la loro presenza nei prodotti sul mercato. È quindi necessario per i chimici conoscere le sostanze presenti in queste liste per iniziare la ricerca per trovarne alternative meno pericolose.

Esiste anche la lista delle sostanze presenti nel documento CoRAP (Community Rolling Action Plan) che include quelle che possiedono bassa tossicità o solo sono sospette tossiche, ma utilizzate in grandi quantità e con usi dispersivi e per questo sono sotto analisi da parte di uno Stato Europeo per verificare la loro pericolosità, per una loro eventuale collocazione nelle precedenti liste o per dichiarare definitivamente la loro non pericolosità.

I prodotti aromatici che saranno descritti in questa nota derivano in gran parte dalla distillazione del catrame, prodotto dal trattamento del carbone fossile in assenza di ossigeno ad alta temperatura e dalla combustione incontrollata di sostanze organiche. Alcuni, sono presenti anche nell'asfalto e quindi vengono immessi nell'atmosfera, o possono derivare dalla combustione incontrollata di carburanti fossili, da incendi forestali, da emissioni industriali, da emissioni di vulcani; alcuni aromatici possono anche essere presenti negli alimenti per contaminazione ambientale, per trattamenti termici di cottura e processi di loro lavorazione. Solo il benzene, il toluene ed il naftalene possono essere generati anche da frazioni petrolifere, infine, alcuni possono essere ottenuti per sintesi chimica.

I diversi aromatici presentano proprietà differenti, in particolare con l'aumento del numero degli anelli aromatici si abbassa la reattività, aumenta la temperatura di fusione e di ebollizione, si incrementa il carattere lipofilo e varia la tossicità. I prodotti aromatici analizzati in questa nota in gran parte sono impiegati per produrre altre sostanze e sono poco presenti in prodotti venduti sul mercato e sono costituiti da 2 a 6 in cui sono contenuti solo da atomi di C e H, senza la presenza di altri elementi; sono riportati anche il benzene e il toluene che non sono poliaromatici. Sono quasi tutti presenti in almeno una delle tre liste di obbligazioni dell'ECHA, ad eccezione della "naftalina", che compariva nella lista delle sostanze CoRAP [4], ma che è stata eliminata nel 2016, perché non considerata una sostanza ad alto rischio e del "dibenzo[b,d,e,f]crisene", che per adesso è presente solo nella lista delle sostanze preregistrate [5], pur essendo tossico, probabilmente perché poco utilizzato e poco presente in prodotti ad uso dispersivo. I riferimenti di ogni prodotto trattato in questa nota si trovano nei documenti dell'ECHA ed è sufficiente scrivere sui motori di ricerca il nome della sostanza in inglese seguita da "Substance Information ECHA" [10], per avere tutte le necessarie informazioni riguardo la tossicità e la loro posizione nelle 5 liste.

Aromatici a 1 e 2 anelli

Le molecole qui riportate non sono nella Candidate List ed in particolare il benzene e il toluene sono solo presenti nella "Restriction List", mentre la naftalina era presente nella lista delle sostanze CoRAP.

Il benzene (C_6H_6) è cancerogeno di cat. 1A, mutageno di cat. 1B ed è utilizzato in Europa da 1 a 10 milioni di t/a, oramai da anni riconosciuto altamente tossico, non è tuttavia considerato SVHC, perché non è presente come componente dei formulati in commercio, infatti viene impiegato solo come intermedio industriale; potrebbe, tuttavia, essere presente nei prodotti come impurezza e per questo è stato introdotto nella "Restriction List". Le sue restrizioni sono le seguenti: non può essere presente in giocattoli o in loro parti e in oggetti per bambini con concentrazione $>0,0005\%$ in peso; non può essere presente in tutti i prodotti sul mercato con



concentrazione uguale o $>0,1\%$ in peso.

Ci sono, però, le seguenti eccezioni: il benzene può essere presente nella benzina in Europa in concentrazioni $<1\%$ in volume; deve essere emesso dagli impianti che lo utilizzano in concentrazioni minori di quelle stabilite dalle direttive europee ($5 \mu g/m^3$); deve essere presente nel gas naturale con concentrazioni $<0,1\%$ in volume.

Il toluene (C_7H_8) non è presente nella "Candidate List", perché è solo tossico per la riproduzione di cat.

2 (sospetto) ed è nocivo se ingerito o inalato di cat. 2. Il toluene è utilizzato in Europa in quantità da 100 mila a 10 milioni di t/a ed è addizionato alle benzine per le sue qualità antidetonanti, ed è usato come solvente di lacche, resine e adesivi, come materia prima per diversi prodotti fra i quali il trinitrotoluene, l'acido benzoico (dal quale si può ottenere fenolo o caprolattame). Quindi il toluene non è una sostanza molto tossica, ma essendo usata in grandi quantità è sotto restrizioni solo nei prodotti che comportano emissioni nell'atmosfera durante il loro uso, venendo a contatto con il genere umano e l'ambiente e per questo è stato inserito nella "Restriction List". Le restrizioni per l'uso del toluene sono le seguenti: non può essere presente negli adesivi e nelle pitture spray che vanno senz'altro a contatto con il genere umano in concentrazione uguale o $>0,1\%$ in peso.

La naftalina ($C_{10}H_8$) è solo cancerogena di cat. 2, ma presenta anche tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1 ed è impiegata in Europa in quantità da 10 mila a 1 milione di t/a, per questo, nel passato, era stata considerata una sostanza CoRAP, ma dopo è stata cancellata, perché considerata non pericolosa, dopo un'accurata analisi, perché possiede bassa tossicità ed è usata essenzialmente nell'industria come intermedio. La naftalina in passato era stata anche utilizzata come insetticida contro le tarme, quindi un uso dispersivo, ma questo uso oramai è proibito in Europa. La naftalina oltre che dal catrame di carbone fossile, può essere ottenuta tramite idrodealchilazione, termica o catalitica, di residui ricchi in alchilnaftalina provenienti dal cracking catalitico di frazioni petrolifere.

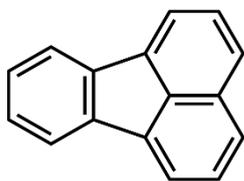
Aromatici a 3 anelli

Le sostanze aromatiche a 3 anelli, qui riportate, sono tutte SVHC e in gran parte sono utilizzate come intermedi per produrre altre sostanze, ma sono anche presenti in prodotti che vanno sul mercato. Tutti questi aromatici sono prodotti dalla distillazione del catrame di carbone fossile e si generano anche dalla combustione incontrollata di sostanze organiche e dalle emissioni di autoveicoli e di impianti industriali.

L'antracene ($C_{14}H_{10}$) è una sostanza SVHC perché PBT e vPvB (inoltre presenta tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1 ed è cancerogeno di cat. 2). Trova impiego come diluente per agenti concianti e preservanti del legno, materiali di rivestimento, insetticidi ed è

largamente usato come prodotto di partenza per preparare intermedi per pigmenti e coloranti, in particolare antrachinone e alizarina.

Il fenantrene ($C_{14}H_{10}$), un isomero dell'antracene, è SVHC perché è vPvB (possiede anche tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico di cat. 1) ed è impiegato per produrre coloranti, plastiche, pesticidi e farmaci, infatti è stato utilizzato per produrre acidi biliari, colesterolo e steroidi.



Il fluorantene ($C_{16}H_{10}$) è SVHC perché PBT e vPvB (inoltre presenta tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico di cat. 1), ed è utilizzato per la produzione di prodotti chimici per agricoltura, coloranti, prodotti farmaceutici, pesticidi e plastiche termoindurenti.

L'olio di antracene ($C_{10}H_8$ - $C_{16}H_{12}$), una miscela in gran parte di antracene, fenantrene e carbazolo (quest'ultimo composto contiene il gruppo NH), è l'unico aromatico presente in tutte le tre liste dell'ECHA. L'olio di antracene è SVHC perché cancerogeno di cat. 1B, PBT e vPvB ed è importato in Europa fra 10.000 e 100.000 t/a. L'olio di antracene si ottiene per distillazione frazionata del catrame e si concentra nella frazione che bolle tra 300 e 400 °C a pressione atmosferica, è presente anche nella "Authorization List" ed a partire dal 4/10/2020 sarà necessaria un'autorizzazione per il suo utilizzo e l'esenzione al suo uso sarà prevista solo se impiegato come intermedio. L'olio di antracene è presente anche nella "Restriction List" nella famiglia degli oli aromatici e il suo uso consentito è per il trattamento del legno, solo in impianti industriali (con impianti di abbattimento delle emissioni) che lo utilizzano per trattare legni, che poi non verranno a contatto con il genere umano, ma vanno sul mercato per usi professionali e industriali, come opere ferroviarie, usi agricoli, porti e staccionate. Nella "Restriction List" nella famiglia degli oli aromatici, dove è presente l'olio di antracene, compaiono anche altri diversi oli derivati dal catrame di carbone fossile e dal catrame del legno contenenti anelli aromatici da 2 a 4, che, oltre ad essere cancerogeni di cat. 1B, PBT e vPvB, sono anche mutageni di cat. 1B.

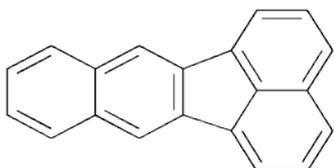
Aromatici a 4 e 5 anelli

Gli aromatici a 4 e 5 anelli, riportati in questa nota, con l'eccezione di uno, che non è cancerogeno come tutti gli altri, sono tutti presenti nella "Restriction List" dell'ECHA, all'interno della stessa famiglia, definita dei Poliaromatici (IPA). Tutti questi IPA sono presenti nella "Pece, catrame di carbone, alta temperatura", nel catrame prodotto dal legno e nel bitume del petrolio, nei prodotti di combustione incompleta di sostanze organiche e del loro trattamento ad alta temperatura in assenza di ossigeno, nelle emissioni di autoveicoli a gasolio e benzina, nei fumi di sigarette e di incendi forestali, nelle emissioni industriali in cui vengono trattate gomme e plastiche, dei trattamenti siderurgici e della lavorazione di rocce asphaltiche e bituminose. Questi aromatici presenti nella "Restriction List" sono tutti cancerogeni di cat. 1B e di questi, alcuni che sono anche PBT, sono presenti singolarmente anche nella "Candidate List". Gli aromatici che compaiono nella "Restriction List", anche se non sono prodotti come singola sostanza, possono essere presenti come impurezza o coprodotti da soli o in miscela con altri IPA, in particolare in granuli e pacciami derivati da rifiuti di gomme, o come impurezza del nero di carbone o formati per degradazione di altri materiali all'interno delle gomme e come contaminanti ambientali. Il loro uso è soggetto alle seguenti restrizioni da parte dell'ECHA: in articoli a contatto con la pelle del genere umano o a contatto orale (come oggetti sportivi e domestici) la concentrazione di questi IPA deve essere <0,0001% in peso del prodotto; nelle gomme per pneumatici la concentrazione del benzo(a)pirene deve essere <0,0001% in peso, mentre quella della miscela degli altri IPA deve essere <0,001% in peso; nei giocattoli e negli oggetti per la puericoltura (gomme o plastiche) la concentrazione degli IPA deve essere <0,00005% in peso. Inoltre è proibito il loro uso per la produzione dei cosmetici.

Vengono riportati prima i diversi poliaromatici presenti in questa "Restriction List" che sono anche SVHC.

Il crisene ($C_{18}H_{12}$) è SVHC perché cancerogeno di cat. 1B, PBT e vPvB (inoltre presenta tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico cat. 1 e mutagena cat. 2) ed è usato per produrre coloranti e preservanti del legno.

Il benzo[a]antracene ($C_{18}H_{12}$) è SVHC perché cancerogeno di cat. 1B, PBT e vPvB (inoltre possiede tossicità acuta e cronica di cat. 1 per gli organismi acquatici). Questo aromatico è utilizzato come diluente nelle gomme per pneumatici e come lubrificante in prodotti per le strade.



Il benzo[k]fluorantene è SVHC perché cancerogeno di cat. 1B, PBT e vPvB (ha anche tossicità acuta e cronica cat. 1 per il sistema acquatico) ed è presente nelle emissioni inquinanti degli IPA in maggiore concentrazione.

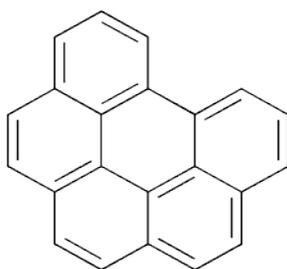
Il benzo[a]pirene è SVHC perché cancerogeno di cat. 1B (ma recentemente è stato dichiarato di cat. 1A), mutageno cat. 1B, PBT e vPvB (possiede anche tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1 e causa reazioni allergiche alla pelle di cat. 1). Questo aromatico è stato la prima sostanza ad essere dichiarata cancerogena nel 1933 ed è usata in rivestimenti anticorrosivi di acciaio e come preservante del legno.

Altri IPA presenti nella "Restriction List" che non sono considerati sostanze SVHC come i precedenti sono i seguenti: il (benzo[b]fluorantene ($C_{20}H_{12}$), il dibenzo[a,h]antracene ($C_{22}H_{14}$), il benzo[j]fluorantene ($C_{20}H_{12}$) e il benzo[e]pirene ($C_{20}H_{12}$). Queste sostanze non sono state considerate SVHC, malgrado siano cancerogeni di cat. 1B e presentino tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1, molto probabilmente perché hanno un basso uso commerciale dichiarato.

Infine viene qui di seguito riportato il poliaromatico a 4 anelli, il pirene ($C_{16}H_{10}$), che non è presente nella precedente "Restriction List", come tutti precedenti poliaromatici molto probabilmente perché non è cancerogeno e anche perché ha un scarso uso in Europa ed è usato essenzialmente come intermedio. Il Pirene è comunque SVHC perché PBT e vPvB (presenta anche tossicità acuta e di lunga durata per gli organismi acquatici di cat. 1) ed è utilizzato come intermedio per produrre benzo[a]pirene, coloranti, plastiche e pesticidi, adesivi e sigillanti.

Aromatici a 6 anelli

Dei due aromatici a 6 anelli qui riportati solo uno è nelle lista dell'ECHA, l'altro è solo presente nella "Preregistration List".



Il benzo[g,h,i]perilene ($C_{22}H_{12}$) è SVHC perché PBT e vPvB (presenta anche tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1) ed è usato nella produzione di coloranti, plastiche e pesticidi. Non è prodotto singolarmente in Europa, ma è presente come impurezza in altri prodotti ed è un componente degli IPA del catrame di carbone fossile ad alta temperatura, è contenuto, inoltre, nel petrolio, nei prodotti di combustione incompleta o di pirolisi di carburanti fossili e di sostanze organiche e di incendi di foreste. Il personale che lavora

nel trattamento del catrame potrebbe venire a contatto con questo poliaromatico.

Il dibenzo[b,d,e,f]crisene (altro nome dibenzo[a,h]pirene) ($C_{24}H_{14}$) è cancerogeno cat. 1B e presenta tossicità acuta e cronica di cat. 1 per gli organismi acquatici, mutageno di cat. 2. Questo poliaromatico, nonostante sia cancerogeno di cat. 1B, attualmente non è presente in nessuna delle prime quattro liste dell'ECHA ed compare solo nella "Preregistration List", molto probabilmente perché poco utilizzato in Europa, ma comunque potrebbe essere presente in alcuni elastomeri e plastiche.

Una miscela di aromatici da 3 a 6 anelli

La "Pece, catrame di carbone, alta temperatura" ("Pitch, Coal Tar, High Temperature) ($C_{10}H_8$ - $C_{22}H_{12}$) è un solido residuo della distillazione del catrame di carbone fossile ad alta temperatura

sotto vuoto (fra 1000 e 1100 °C) ed è costituito da idrocarburi aromatici a nuclei condensati da 3 a 6 anelli (praticamente sono presenti anche quasi tutti gli aromatici descritti precedentemente)



con composizione variabile e anche composti eterociclici (contenenti S, O, N). Questa pece è usata e importata in Europa da 100.000 a 1.000.000 t/a ed è considerata SVHC, perché contiene sostanze cancerogene di cat. 1A, PBT e vPvB (ma che sono anche mutagene di cat. 1B e tossiche per la riproduzione di cat. 1B e presenta tossicità cronica e acuta per gli organismi acquatici di cat. 1).

Questa miscela di aromatici è stata introdotta nella “Authorization List” e dal 24.10.2020 sarà necessaria un’autorizzazione per il suo impiego (praticamente sarà proibita la sua presenza nei prodotti diretti ai consumatori in Europa). Questa pece è attualmente utilizzata in materiali, per esempio, per coperture di tetti, per rivestimenti di superfici, come legante nella fabbricazione di piattelli di argilla, come agglomerante per particolari pitture e vernici, per rivestimenti protettivi per strutture in acciaio e costruzioni in legno, come anti-incrostante in applicazioni marittime, per ottenere smalti usati per proteggere tubi interrati per gas, acqua e olio, per rinforzare le mattonelle refrattarie, come legante per asfalti e anime di fonderia, come componente dei piattelli per il tiro a volo, per produrre mattonelle senza fumo, per formulare estensori per resine, per ottenere formulazioni per produrre film resistenti all’acqua e all’abrasione, usati per rivestire tanniche di stoccaggio, per palificazioni marine e piani di ponti e per costruire tubazioni in carta catramata. Comunque i suoi utilizzi principali sono da parte dell’industria per la produzione di anodi ed elettrodi, nel processo di fusione dell’alluminio, nella produzione di carburo di calcio e di carburo di silicio, del coke di pece, intermedio per produrre la grafite, e per ottenere combustibile utilizzato nei forni di coke e per tutti questi usi molto probabilmente sarà concessa l’autorizzazione all’uso, dato che è utilizzata come intermedio.

Conclusioni

Escludendo il benzene e il toluene, tutti gli altri aromatici elencati in questa nota appartengono alla famiglia degli IPA, contengono 2 o più anelli di benzene uniti fra di loro in un’unica struttura piana attraverso coppie di atomi di carbonio condivise fra anelli adiacenti. È bene ricordare che al di fuori dell’ECHA quando si parla di IPA si intende una famiglia molto più vasta di sostanze, corrispondente a circa 25 idrocarburi aromatici da 2 a 7 anelli condensati (con solo C e H), ma quelli da 3 a 5 anelli presenti nelle liste dell’ECHA sono fra i prodotti che provocano i maggiori danni al genere umano e agli animali. L’eliminazione di queste sostanze chimiche tossiche nei prodotti è necessaria non solo per realizzare un’economia sostenibile, ma anche per facilitare il riciclo dei prodotti a fine vita e ridurre a zero le emissioni di gas serra entro il 2050.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://echa.europa.eu/it/candidate-list-table>
- [2] <https://echa.europa.eu/it/authorization-list>
- [3] <https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach>
- [4] <https://www.echa.europa.eu/it/web/guest/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/CoRAP-table>
- [5] <https://www.echa.europa.eu/information-on-chemicals/pre-registered-substances>
- [6] F. Trifirò, *La Chimica e l’Industria*, 2010, **92**(7), 96.
- [7] F. Trifirò, *La Chimica e l’Industria*, 2011, **93**(6), 98.
- [8] F. Trifirò, *La Chimica e l’Industria*, 2012, **94**(7), 90.
- [9] F. Trifirò, *La Chimica e l’Industria Newsletters*, 2017, **4**(6),3.
- [10] [Naphthalene Substance Information ECHA](#)