g r e e n p e a c e

“VELENI NASCOSTI”

Sostanze pericolose nella polvere domestica come un indicatore dell'esposizione chimica nelle nostre case

Ottobre 2003

Indice

Riassunto generale 4
Introduzione 7
Composti chimici in Europa 7
Composti chimici in casa 10
La polvere domestica come indicatore chimico in casa 12
Sostanze target oggetto dell'indagine 15
Programmi di campionamento e metodi d'analisi 18
Raccolta dei campioni 18
Elaborazione dei campioni 18
Germania 19
Spagna 20
Italia 20
Francia 21
Slovacchia 22
Analisi dei campioni 22
Alchilfenoli e ftalati (LGC) 22
Ritardanti di fiamma bromurati e paraffine clorurate a catena corta (RIVO) 23
Composti organostannici (GALAB) 23
Risultati e discussione 24
Composti target 24
Ftalati (esteri ftalici) 24
Alchilfenoli 26
Composti organostannici 26
Ritardanti di fiamma a base di bromo 28
Paraffine clorurate a catena corta (SCCP) 30
Conclusioni 36
Bibliografia 39
Allegato 1A: risultati dettagliati dei composti target in campioni individuali e raggruppati 41
Ftalati – analisi dei singoli campioni 1
Paese: Germania 1
Paese: Spagna 2
Paese: Francia 4
Paese: Italia 7
Paese: Slovacchia 7
Alchilfenoli – analisi dei singoli campioni 8
Paese: Germania 8
Paese: Spagna 8
Paese: Spagna (continuo) 9
Paese: Francia 10
Paese: Francia (continuo) 11
Paese: Italia (Roma) 12
Paese: Slovacchia 12
Composti organici dello stagno – campioni individuali e raggruppati 13
Ritardanti di fiamma a base di bromo – campioni individuali e raggruppati 14

Ritardanti di fiamma a base di bromo – campioni individuali e raggruppati (continuo) 15
Paraffine clorurate a catena corta (SCCP) – analisi di campioni individuali e raggruppati..... 16
Allegato 2: Uso, distribuzione, rischio e regolamentazione di cinque gruppi chiave d'inquinanti chimici oggetto d'indagine. 1
Alchilfenoli e loro derivati (AP, APE) 2
Applicazioni..... 2
Distribuzione nell'ambiente 2
Pericolosità..... 3
Controlli esistenti..... 3
Ritardanti di fiamma bromurati..... 6
Applicazioni..... 6
Distribuzione nell'ambiente 6
Pericolosità..... 7
Controlli esistenti..... 7
Composti organostannici..... 12
Applicazioni..... 12
Distribuzione nell'ambiente 12
Pericolosità..... 13
Controlli esistenti..... 13
Ftalati (esteri ftalici)..... 18
Applicazioni..... 18
Distribuzione nell'ambiente 18
Pericolosità..... 19
Controlli esistenti..... 20
Paraffine clorurate a catena corta (SCCP) 23
Applicazioni..... 23
Distribuzione nell'ambiente 23
Pericolosità..... 24
Controlli esistenti..... 24
Allegato 3: dettagli sulle metodologie analitiche applicate 28
Analisi quantitative per ftalati e alchilfenoli 28
Analisi quantitative per ritardanti di fiamma bromurati e paraffine clorurate a catena corta..... 28
Analisi quantitative per composti organostannici 29

Autori: David Santillo, Iryna Labunska, Maureen Fairley & Paul Johnston

Nota tecnica 02/2003 (GRL-TN-02/2003) di Greenpeace Research Laboratories

Greenpeace Research Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter, Exeter EX4 4PS, UK

Riassunto generale

Anche se la società è sempre più consapevole della presenza diffusa nell'ambiente di sostanze chimiche pericolose prodotte dall'uomo, poche persone sono a conoscenza che molti composti sono utilizzati come additivi nei beni di consumo che ogni giorno acquistiamo ed utilizziamo in casa. Gli additivi chimici rappresentano una realtà nascosta della vita moderna, dai tappeti ai giocattoli, televisori, computer e stampanti fino ai cosmetici ed ai profumi. Queste sostanze invisibili vengono raramente indicate nelle etichette, ma si trovano ovunque.

Naturalmente vi è un motivo del loro impiego, dal rendere le materie plastiche più morbide all'evitare che si rompano, dal diffondere profumo al proteggere dal fuoco o persino eliminare gli acari della polvere o le muffe. Il problema sta nel fatto che, essendo queste sostanze impiegate nei beni di consumo, noi risultiamo costantemente esposti ad esse ed ai rischi che comportano. Tali composti possono fuoriuscire dai prodotti durante il loro normale utilizzo, o nel tempo a causa del consumo e dell'usura, contaminando l'ambiente delle nostre case.

Stranamente sono stati effettuati pochi studi sulla portata di questa contaminazione e sulle sue conseguenze in termini di esposizione totale alle sostanze chimiche. Nelle indagini condotte in tal senso è stata rilevata una estesa contaminazione dell'ambiente domestico da parte di vari composti chimici sintetizzati dall'uomo. Alcuni provengono da fonti esterne, come nel caso del piombo dovuto soprattutto all'inquinamento legato al traffico. Altri derivano dall'uso intenzionale in casa di sostanze chimiche (es. insetticidi). Tuttavia, una stragrande maggioranza proviene dall'utilizzo di beni di consumo comunemente impiegati nell'ambiente domestico. Queste sostanze includono composti pericolosi, quali:

- alchilfenoli, distruttori ormonali, presenti nei cosmetici ed in altri prodotti per la cura della persona;
- ftalati, tossici per il sistema riproduttivo, impiegati principalmente per rendere morbido il PVC (vinile);
- composti organostannici, immunotossici, utilizzati per stabilizzare il PVC o per eliminare gli acari della polvere;
- composti bromurati, che imitano gli ormoni tiroidei, impiegati come ritardanti di fiamma;
- paraffine clorurate, che possono rivelarsi cancerogene, utilizzate in materie plastiche, vernici e gomme.

In uno studio pubblicato da Greenpeace nel maggio 2003, alcuni campioni di polvere domestica, raccolti in 100 abitazioni di 10 regioni del Regno Unito, sono stati analizzati per le sostanze pericolose sopraelencate (Santillo *et al.* 2003). Questa ricerca ha confermato la presenza diffusa, nella polvere domestica, di esteri di ftalato, ritardanti di fiamma bromurati e composti organostannici, con particolare abbondanza di ftalato dietilesile (DEHP) e dei ritardanti di fiamma decabromodifeniletere (BDE-209) e esabromociclododecano (HBCD). E' stata anche rilevata la presenza diffusa di nonilfenolo e delle paraffine clorurate a catena corta (SCCP), nonché di una vasta

gamma di altre sostanze sintetiche, compreso pesticidi, solventi ed altri additivi chimici di uso comune nei beni di consumo.

Il presente studio è stato condotto per estendere le nostre precedenti ricerche ad un più ampio numero di campioni provenienti da diversi paesi europei, ed in modo specifico: Germania, Spagna, Francia, Italia e Slovacchia. Sono stati raccolti 58 campioni in Francia, di cui la maggior parte nelle 5 città principali, e 22 in quattro regioni della Spagna. 5 campioni sono stati prelevati in differenti città della Germania, cinque a Roma (Italia) ed otto in Slovacchia, in rappresentanza di due regioni geografiche.

In termini generali, questi campioni, se paragonati a quelli del Regno Unito analizzati nello studio precedente, presentavano livelli maggiori di ftalati e di paraffine clorurate a catena corta, concentrazioni simili di composti organostannici e livelli inferiori di alchilfenoli e ritardanti di fiamma bromurati.

Tutti i campioni analizzati contenevano ftalati, ritardanti di fiamma bromurati, composti organostannici e paraffine clorurate a catena corta (SCCP). In contrasto con i risultati del Regno Unito, relativamente pochi campioni contenevano residui rilevabili di nonilfenolo. In media, ogni grammo di polvere conteneva nell'ordine di 1 mg (i.e. 1 parte su 1000) in totale dei cinque gruppi chimici investigati, anche se gli intervalli di concentrazione delle singole sostanze evidenziavano come questa media fosse, come previsto, abbastanza ampia.

Gli ftalati, specialmente il DEHP, noto composto tossico per il sistema riproduttivo, hanno influito per la maggior parte sui livelli della contaminazione presente in tutti i campioni. Sono state rilevate concentrazioni di DEHP da 14,9 a 3289 ppm (3,3 mg/g, o parti per migliaia). La più alta concentrazione di ftalati, 7237 ppm (7,2 mg/g), è stata trovata in un singolo campione francese, contenente all'incirca uguali proporzioni di DEHP e di butilbenzilftalato (BBP).

Come nei campioni del Regno Unito, i ritardanti di fiamma bromurati presenti in maggiori quantità nei campioni spagnoli, francesi, tedeschi ed italiani sono stati il decabromodifeniletere (BDE-209, 92-3400 ppb) e l'esabromociclododecano (HBCD, 77-1600 ppb). Entrambi sono largamente impiegati come additivi ritardanti di fiamma nelle materie plastiche, nei tessuti ed in altre applicazioni in Europa. Tuttavia, le concentrazioni assolute di queste sostanze chimiche erano generalmente sotto gli intervalli registrati nel Regno Unito (rispettivamente 3800-19900 ppb e 940-6900 ppb). Questi dati confermano di nuovo la presenza di livelli minori nei campioni non provenienti dal Regno Unito, come suggerito dal nostro studio precedente.

Al contrario, nei campioni tedeschi, francesi, spagnoli ed italiani le concentrazioni di paraffine clorurate a catena corta (SCCP) erano significativamente più alte di quelle del Regno Unito (17-95 ppm rispetto a <0,12-13 ppm del Regno Unito). Non si attendevano livelli così elevati, ma ciò dimostra l'aumento scalare delle emissioni di queste sostanze pericolose nei materiali comunemente presenti in ambiente domestico. Si può ipotizzare che i livelli relativamente alti di SCCP nei campioni dell'Europa continentale in confronto a quelli del Regno Unito, insieme ai livelli relativamente bassi di ritardanti di fiamma bromurati, riflettano le differenze storiche e, forse, crescenti nell'impiego di sostanze chimiche ritardanti di fiamma in diverse parti d'Europa. In alternativa, tali differenze potrebbero essere causate da gusti diversi in materia di mobilia e/o

arredamento d'interni nei differenti paesi, come la differenza nell'impiego di tappeti o pavimentazioni in PVC (vinile).

Malgrado l'aumento dei programmi di campionatura coinvolti in questo e nel precedente studio, il numero di campioni raggruppati (compositi) soggetti alle analisi per i ritardanti di fiamma bromurati e le SCCP è stato necessariamente limitato (10 campioni dal Regno Unito contro 14 campioni dall'Europa continentale). Chiaramente, saranno necessarie ulteriori campionature ed analisi per confermare tali differenze ed iniziare a descriverne le cause. In ogni modo, questi dati fanno sorgere alcune interessanti domande sulla distribuzione delle sostanze chimiche pericolose degli ambienti interni in Europa.

Questi dati, oltre ad indicare la natura prevalente di composti pericolosi, evidenziano come l'esposizione alla polvere domestica può costituire un percorso significativo della diretta esposizione umana a tali sostanze. Ciò interessa particolarmente i bambini, in quanto altri studi hanno mostrato che essi subiscono una maggiore esposizione ai contaminanti presenti nella polvere tramite inalazione, ingestione e contatto epidermico diretto. Naturalmente, non vi è la certezza che tale esposizione abbia conseguenze negative sulla salute, ma, visti i rischi collegati alle sostanze chimiche in questione, l'assenza di certezza non risulta rassicurante. A tutt'oggi l'argomento dell'esposizione chimica in ambiente domestico viene poco approfondito e valutato in maniera errata.

La sicurezza nell'impiego dei beni di consumo ha un'importanza vitale, ma tale sicurezza deve essere anche garantita dall'assenza di sostanze pericolose. I requisiti di ignifugazione, normalmente assolti tramite l'impiego di pericolosi ritardanti di fiamma bromurati o clorurati, o di paraffine clorurate, possono essere soddisfatti anche utilizzando alternative meno pericolose, come l'impiego di materiali differenti o attraverso nuovi design, che rendano i prodotti meno infiammabili. Inoltre, molti dei composti pericolosi presenti nell'ambiente domestico identificati in questo studio potrebbero essere evitati utilizzando alternative meno pericolose e più sostenibili del PVC plastico, fonte di ftalati, sostanze organostanniche ed altri additivi pericolosi. Tali alternative sono già disponibili per tutti i prodotti in PVC utilizzati in casa.

A questo punto tutti i governi europei hanno la possibilità di intraprendere un'azione decisiva ed efficace per affrontare il problema dell'utilizzo e dell'esposizione alle sostanze chimiche, in casa come altrove. Riconoscendo le dimensioni del problema, la mancanza di informazioni relative all'impatto chimico sulla salute umana ed i pochi progressi tuttora fatti nello sviluppo di misure protettive, la Commissione europea ha preparato nuove regolamentazioni per il controllo dei composti pericolosi. Lo scopo di queste nuove leggi è quello di fornire un più alto livello di protezione della salute umana e dell'ambiente. Tuttavia, è di vitale importanza che tale regolamentazione sia finalizzata e prevenga in maniera definitiva l'impiego di sostanze chimiche pericolose nei beni di consumo, tramite la loro sostituzione con alternative meno pericolose. Questo è l'unico modo per garantire la sicurezza chimica dei nostri ambienti domestici.

Introduzione

Composti chimici in Europa

"In seguito alla commercializzazione, all'impiego, allo smaltimento ed alla degradazione di più di 100.000 composti chimici immessi sul mercato nell'Unione europea, le sostanze chimiche prodotte sono diffuse nell'aria, nel suolo, nei sedimenti acquatici, nella flora e nella fauna dell'ambiente. Sussiste una grave mancanza di controllo e d'informazione relativamente a tali sostanze… Esposizioni diffuse a basse concentrazioni di composti possono causare danni, probabilmente irreversibili, soprattutto ai gruppi più sensibili, come bambini e donne in gravidanza…"

Agenzia Europea per l'Ambiente, settembre 1998

L'attuale normativa sulla produzione e l'impiego di sostanze chimiche risulta inefficace, vana e lenta. Ciò, afferma l'Unione europea, ha portato ad una situazione in cui si hanno a disposizione pochissimi dati sulla tossicità della maggior parte degli oltre 100.000 composti attualmente utilizzati dall'industria e non si sa quasi nulla del loro potenziale impatto sull'ambiente e sulla salute umana.

Questa situazione ha condotto l'Unione europea a proporre una nuova legislazione che offre maggiore protezione alla salute umana ed all'ambiente. Nel suo Libro Bianco "Strategia per una politica futura in materia di sostanze chimiche" la Commissione afferma:

"La mancanza di conoscenze circa l'impatto di molte sostanze chimiche sulla salute umana e sull'ambiente è fonte di preoccupazione…comprensibilmente l'opinione pubblica si allarma quando sente parlare dell'esposizione dei loro bambini ad alcuni ftalati rilasciati dai giocattoli e della quantità sempre maggiore di pentabromo difeniletere presente nel latte materno…l'azione legislativa impiega troppo tempo per avere dei risultati.

Questi esempi illustrano la debolezza dell'attuale politica dell'Unione europea in materia di sostanze chimiche…Sussiste una generale mancanza di conoscenze riguardo alle proprietà ed agli impieghi dei composti esistenti. Il…processo è lento e richiede risorse intensive e non consente al sistema di funzionare…in maniera efficiente. Risulta difficile ottenere informazioni sugli impieghi delle sostanze e le informazioni sull'esposizione…sono generalmente scarse. Le decisioni su ulteriori test sui composti possono essere prese solo tramite una lunga procedura della commissione e possono essere richieste unicamente dall'industria dopo che le autorità hanno dimostrato che una sostanza può comportare seri rischi. Tuttavia, senza i risultati dei test è praticamente impossibile fornire tali prove. Di conseguenza, è stato possibile completare le valutazioni di rischio finali solo per un piccolo numero di sostanze.

Libro bianco della Commissione europea: Strategia per una politica futura in materia di sostanze chimiche, 27.2.2001

Risulta, quindi, innegabile la necessità di una riorganizzazione completa della politica europea in materia di composti chimici e di una nuova legislazione di base che regoli la produzione, la commercializzazione e l'impiego di tutte le sostanze intenzionalmente prodotte nell'Unione europea.

Dopo mesi di proposte dettagliate e di consultazioni, la Commissione europea è ora sul punto di adottare una nuova normativa che regoli l'impiego di sostanze chimiche in Europa. Il nuovo sistema, denominato REACH (registrazione, valutazione ed autorizzazione dei composti), ha come scopo primario di raccogliere importanti informazioni sugli utilizzi e sui rischi relativi ad una vasta gamma di composti commercializzati in Europa, sostanze che, in molti casi, sono state usate per decenni senza una piena conoscenza delle proprietà di base, come la tossicità e la permanenza nell'ambiente. Inoltre, per le sostanze giudicate di estremo interesse, in base alle loro caratteristiche di pericolosità (come le sostanze cancerogene, persistenti e bioaccumulanti ed i distruttori endocrini), il REACH introduce la necessità di un'autorizzazione per consentire il loro uso continuato. Si prevede che tale autorizzazione sarà rilasciata solo se il loro impiego dovesse essere indispensabile e non vi fossero alternative disponibili, o se i rischi dovessero essere "adeguatamente controllati". È difficile capire come un impiego continuato di sostanze cancerogene, tossiche ai fini del sistema riproduttivo, persistenti e bioaccumulanti o distruttori del sistema endocrino possa essere autorizzato in base al principio di "adeguato controllo" dei rischi. Ciò è vero soprattutto quando l'uso in questione sfocia, per esempio, in una diffusa contaminazione dell'ambiente interno e, quindi, nella possibilità di esposizione chimica diretta e continua in casa.

Si spera che la nuova normativa della Comunità europea darà vita ad un processo, prima a livello comunitario e successivamente a livello globale, che possa porre fine all'insostenibile situazione attuale relativa all'utilizzo ed all'esposizione alle sostanze chimiche. Fino ad ora abbiamo assistito ad azioni volte a controllare alcuni composti da lungo tempo riconosciuti pericolosi (amianto, PCB, DDT), solo dopo anni di un impiego diffuso. I livelli nell'ambiente di alcune di queste sostanze stanno attualmente diminuendo, ma dopo aver causato danni seri ed irreversibili. Come ha sottolineato l'Agenzia Europea per l'Ambiente, troppo spesso abbiamo imparato *"lezioni in ritardo da avvertimenti in anticipo"*. Nello stesso tempo abbiamo osservato che alcuni dei vecchi problemi sono stati semplicemente sostituiti da una nuova generazione di sostanze sintetiche non degradabili, che si stanno ora, in maniera quasi prevedibile, accumulando nell'ambiente, nel cibo e persino nei nostri organismi. Inoltre, tutto ciò accade in maniera estremamente insidiosa, poiché i composti sono introdotti nelle nostre case senza volerlo, sotto forma di additivi chimici nascosti e non presenti sulle etichette dei beni di consumo quotidiani. Sembra che la lezione non sia stata appresa neanche in ritardo.

Nel maggio 2003, Greenpeace ha pubblicato il suo primo studio sulla contaminazione chimica della polvere domestica, utilizzando 100 campioni raccolti in 10 diverse regioni del Regno Unito, allo scopo di confermare la presenza diffusa di un'ampia gamma di sostanze pericolose (Santillo *et al.* 2003). In questo secondo studio abbiamo esaminato ulteriormente come la presenza di composti pericolosi nei beni di consumo stia portando ad una contaminazione chimica dei nostri ambienti domestici, questa volta utilizzando campioni di polvere raccolti in cinque paesi europei. Da un punto di vista scientifico questo rapporto dovrebbe essere d'aiuto nel fare luce su una modalità di esposizione ai

composti pericolosi – tutte le sostanze prese in esame sono, infatti, prodotte intenzionalmente per impiegarle nei beni di consumo. Ma lo studio ha anche un altro scopo, quello di dimostrare il perché i politici di ogni nazione hanno ancora il bisogno di riconoscere il problema e quindi di impegnarsi ad appoggiare ed attuare una normativa della Comunità europea valida ed efficace.

Per troppo tempo l'opinione pubblica in Europa ha affrontato qualcosa che a volte sembra un furibondo bersagliamento di fatti allarmanti che descrivono minutamente la quotidiana esposizione alle sostanze tossiche. Per troppo tempo l'opinione pubblica si è sentita impotente nel tentativo di prevenire questo assalto chimico nei loro confronti ed in quelli dei loro bambini. La nuova normativa comunitaria in materia di sostanze chimiche (REACH) offre un'opportunità senza precedenti per cambiare questo stato di cose. Essa rappresenta, per il cittadino medio, un raggio di luce alla fine di un lungo tunnel. Questa luce è un ambiente senza contaminanti sintetici. L'Europa ha la possibilità di prendere l'iniziativa per raggiungere questo obiettivo e di rinnovare la sua industria chimica durante questo processo, garantendo ad essa un futuro sano nella produzione di prodotti più sostenibili.

Greenpeace non si oppone alla produzione e all'impiego di composti sintetici, ma insiste sull'inaccettabilità del fatto che un bambino nasca già contaminato dagli inquinanti industriali. In altre parole, noi sosteniamo che l'industria chimica e gli utenti a valle dei suoi prodotti non hanno alcun diritto di sottoporre la popolazione ad un'esposizione involontaria a sostanze industriali dotate spesso di caratteristiche sconosciute. Questo è esattamente quello che accade attualmente. I governi nazionali e quello europeo hanno il compito di proteggere i loro cittadini da tale esposizione; questo è esattamente quello che attualmente non fanno.

Il presente rapporto è stato pubblicato con due finalità. La prima è quella di assicurarsi che non sussistano dubbi circa il fatto che il nostro ambiente, comprese le nostre case, è contaminato in maniera seria ed ubiquitaria. La seconda è di assicurarsi che l'opinione pubblica sappia che i loro rappresentanti eletti hanno ora un'opportunità per cambiare questo stato di cose.

Greenpeace si aspetta che tali rappresentanti colgano questa opportunità, così come crediamo che anche l'opinione pubblica si aspetti un tale comportamento.

Composti chimici in casa

Molti beni di consumo che utilizziamo o con cui veniamo in contatto ogni giorno, in casa come in ufficio, contengono additivi chimici. Tali additivi conferiscono determinate proprietà al prodotto che acquistiamo, sia esso un tappeto, una tenda, dei cosmetici, un televisore o dei giocattoli. Per esempio, alcuni additivi sono utilizzati per rendere le plastiche flessibili o i tessuti ignifughi, altri per combattere gli acari della polvere o le muffe o per diffondere i profumi. Naturalmente non siamo in grado di vedere queste sostanze e nella maggior parte dei casi non siamo a conoscenza della loro presenza in un determinato prodotto.

Infatti, siamo in generale ignari dell'impatto chimico che i prodotti che acquistiamo, utilizziamo ed infine buttiamo possano avere, in quanto raramente vengono fornite informazioni sulla composizione dei beni di consumo. Allo stesso tempo, si potrebbe sostenere che se tali sostanze possiedono una funzione utile, allora questo è il fattore importante. È quindi il caso di preoccuparsi della presenza di additivi chimici nei prodotti di largo uso?

Il problema è che molte sostanze comunemente presenti nei beni di consumo sono pericolose, cioè tossiche per i mammiferi e/o altri animali, non si degradano rapidamente in sottoprodotti inoffensivi, ecc. Inoltre, questi composti non rimangono confinati nelle plastiche, nei tessili o negli altri materiali in cui vengono utilizzati, ma possono anche fuoriuscire come conseguenza dell'uso quotidiano dei prodotti in cui sono inglobati. In questo modo molti additivi, mentre svolgono le funzioni prefissate, possono anche rappresentare un rischio significativo per la salute umana, anche se tale rischio non è visibile.

Per esempio, è noto che alcuni esteri di ftalato (ftalati), largamente impiegati come ammorbidenti nelle pavimentazioni, nei giocattoli ed in altri prodotti in PVC flessibile (vinile), risultano tossici per lo sviluppo del sistema riproduttivo dei mammiferi. Gli alchilfenoli, utilizzati in alcuni shampoo ed in altri prodotti per la "cura personale", ed i composti a base di bromo, impiegati come ritardanti di fiamma, possono interferire con il sistema ormonale essenziale per la crescita e lo sviluppo. I composti organici dello stagno metallico (organostannici), utilizzati come fungicidi o come stabilizzatori nei prodotti in PVC duro e morbido, sono pericolosi per il sistema immunitario dei mammiferi, incluso l'uomo.

Nonostante la scarsa conoscenza a riguardo, siamo quotidianamente esposti ai rischi chimici a causa dell'utilizzo di prodotti che contengono composti pericolosi, del contatto con la polvere in cui queste sostanze possono accumularsi ed anche, in qualche misura, a causa dell'aria che respiriamo negli ambienti chiusi.

Oltre ad essere tossici, gli additivi di largo impiego come i composti organostannici, i ritardanti di fiamma bromurati e le paraffine clorurate risultano anche molto persistenti, ovvero una volta rilasciate nell'ambiente interno o esterno non si scompongono rapidamente in sottoprodotti innocui. Al contrario, essi si possono accumulare nell'ambiente e disperdersi ovunque attraverso le correnti d'aria o l'acqua. Inoltre, a causa della loro natura alcuni composti presentano un alto grado di affinità con i tessuti

grassi e possono quindi accumularsi, con il trascorrere del tempo, negli organismi viventi, entrando nella catena alimentare.

Le sostanze chimiche dotate di queste proprietà sono conosciute come Inquinanti Organici Persistenti (POP – Persistent Organic Pollutant). La natura e la portata del pericolo rappresentato dai POP, ora su scala globale, sono sempre più riconosciute e si stanno compiendo tentativi per tenere tali sostanze sotto controllo. Tuttavia, attualmente solo pochi composti ricadono all'interno di questi controlli. Molte sostanze dotate di proprietà simili a quelle dei POP continuano ad essere largamente prodotte ed utilizzate, sia all'interno che all'esterno dell'Europa.

Come conseguenza del largo impiego, gli additivi pericolosi si sono sempre più diffusi come contaminanti ambientali. Il rilascio dei composti può avvenire in ogni fase del ciclo di vita di un prodotto, cioè durante la sua produzione, il suo utilizzo o dopo che esso è entrato nel flusso dei rifiuti. Attualmente alcuni degli additivi più utilizzati sono rintracciabili in aree remote del pianeta, come nell'alto Artico o negli oceani profondi e quindi noi siamo esposti a tali sostanze tramite la catena alimentare.

Tutti noi portiamo le conseguenze di questa società chimica nei nostri organismi, sotto forma di residui di composti tossici e persistenti presenti nel sangue e nel grasso corporeo. Il cibo può costituire la principale fonte di esposizione quotidiana a quelle sostanze dotate di maggiore capacità di accumulo nei tessuti adiposi. Per le altre, l'esposizione tramite l'impiego degli stessi beni di consumo o il contatto con aria e/o polvere contaminata può risultare ugualmente, o in misur ancora maggiore, significativa. Tuttavia, a causa della scarsa disponibilità d'informazioni relative alla presenza ed alle quantità di additivi chimici nei casalinghi o negli altri beni di consumo, la verità rimane sconosciuta.

Questo studio rappresenta un tentativo di descrivere più dettagliatamente l'ambiente chimico presente in casa tramite la raccolta e l'analisi della polvere domestica, in cui si prevede che si accumulino i composti più preoccupanti. Naturalmente questa indagine fornisce solo un piccolo contributo e non potrà essere esaustiva nel dimostrare quanto il carico di sostanze pericolose, a cui il nostro corpo è sottoposto, provenga dall'esposizione domestica. Ciononostante, lo studio sarà d'aiuto per aumentare il nostro livello di conoscenza e di comprensione dell'ambiente chimico in cui viviamo.

Come osservato prima, questa ricerca rappresenta la seconda fase del lavoro di Greenpeace sulla contaminazione chimica della polvere domestica e segue quello pubblicato a maggio 2003 (Santillo *et al.* 2003), focalizzato sulle abitazioni nel Regno Unito. Questo studio allarga la ricerca ad altri paesi europei, compresa Francia, Spagna, Germania, Italia e Slovacchia. Uno degli obiettivi principali è quello di determinare se il modello e le dimensioni della contaminazione registrati nel Regno Unito siano rappresentativi della polvere domestica delle case europee in generale o se esistano differenze coerenti e significative. Nello stesso tempo, si spera che i risultati dell'indagine, insieme a quelli del lavoro precedente, contribuiscano ad una comprensione scientifica della distribuzione e della esposizione alle sostanze chimiche negli ambienti domestici.

La polvere domestica come indicatore chimico in casa

La polvere domestica non è una sostanza fisica o chimica semplice, ma una miscela altamente eterogenea di particelle e composti organici ed inorganici. La sua composizione precisa in ogni edificio, o addirittura stanza, dipende da un ampio numero di fattori, compresa la posizione e la struttura dell'edificio, l'impiego della stanza, i diversi tipi di materiali utilizzati per decorare ed arredare, i sistemi di riscaldamento e ventilazione, le modalità e la frequenza di ricambio dell'aria ed anche la stagione dell'anno (Edwards *et al.* 1998, Butte and Heinzow 2002).

Negli anni sono stati riconosciuti e documentati i rischi per la salute umana legati alla polvere, che derivano puramente dalla sua natura fisica, in particolare dalla presenza di particelle infinitesimali. L'importanza della polvere come "ricettacolo" e riserva di sostanze in casa e, quindi, come potenziale fonte di esposizione chimica viene studiata in maniera molto meno approfondita.

Possiamo essere esposti alla polvere, e di conseguenza ad ogni sostanza in essa contenuta, tramite una combinazione di inalazione, ingestione di cibo contaminato, giocattoli o altre superfici alterate ed infine tramite assorbimento diretto attraverso la pelle (Lewis *et al* 1994). La polvere, sia di luoghi chiusi che all'aperto, può costituire una fonte estremamente significativa di esposizione chimica per i bambini (Butte and Heinzow 2002). Per esempio, in termini di impatto all'aperto, Yin *et al.* (2000) hanno evidenziato come l'esposizione dei bambini al piombo riceva un sostanziale contributo d'estate dalle polveri contaminate delle strade. Nella valutazione dell'esposizione chimica dei bambini sempre maggiore considerazione viene data anche all'esposizione alla polvere in ambienti chiusi (Wilson *et al.* 2001).

Oltre l'importanza dell'esposizione diretta, la risospensione di polvere contaminata nell'atmosfera potrebbe fornire un contributo alla distribuzione nell'ambiente sempre più ampia di composti confinati nella polvere. Indubbiamente anche il normale smaltimento delle polveri domestiche raccolte dagli aspirapolvere agisce come fonte potenziale di contaminazione, allo stesso modo in cui il deflusso della polvere esterna (in special modo di quella stradale) nelle fogne e nelle fognature per acque piovane può portare ad un'immissione secondaria importante nei fiumi (Irvine and Loganathan 1998).

Fino a poco tempo fa la caratterizzazione chimica della polvere e la valutazione della loro importanza come contributo all'esposizione totale erano limitate a pochi metalli pesanti tossici, soprattutto il piombo. Il piombo è un'importante tossina dello sviluppo e costituisce in tutto il mondo il maggiore contaminante associato all'inquinamento da traffico, a causa dell'utilizzo di benzina al piombo e di pesi di piombo impiegati nella stabilizzazione degli pneumatici (vedere Vojta *et al.* 2002). Le emissioni di questo metallo provengono anche da molte fonti industriali, fra cui miniere, fonderie e inceneritori di rifiuti.

I primi studi sulla contaminazione chimica della polvere degli ambienti chiusi si sono quindi incentrati sulla tendenza ad accumulare piombo ed altri metalli provenienti principalmente da fonti esterne. Per esempio, sono stati rilevati maggiori livelli di piombo nella polvere di abitazioni vicine ad alcuni centri industriali in Germania (Meyer *et al.* 1999) ed in aree ad alta densità di traffico a Hong Kong (Tong and Lam

2000). Allo stesso tempo, nelle abitazioni più lontane da tali fonti esterne i livelli di piombo e di altri metalli presenti nella polvere riflettevano maggiormente le fonti interne. In questo modo, Tong e Lam (2000) hanno scoperto una correlazione fra la presenza di piombo nella polvere domestica ed il colore della vernice utilizzata sulle pareti e sugli infissi interni, che probabilmente riflette le diverse composizioni a base di piombo delle vernici. Senza dubbio, nelle case in cui le vernici al piombo sono state impiegate, o permangono da vecchie applicazioni, i livelli presenti nella polvere sono significativi almeno quanto quelli derivanti da fonti esterne, se non di più (Adgate *et al.* 1998).

Probabilmente la situazione risulta simile per altri gruppi chimici. Dove sono presenti importanti fonti esterne localizzate di residui di pesticidi, per esempio in alcune abitazioni rurali, tali fonti possono fornire il principale contributo alla contaminazione globale della polvere domestica, in quanto gli abitanti portano dentro i contaminanti tramite le scarpe o il vestiario (e.g. Curl *et al.* 2002). Per contro, in un contesto urbano, i residui significativi di pesticidi nella polvere provengono probabilmente dall'uso diretto di queste sostanze chimiche per la lotta antiparassitaria nelle abitazioni. Per esempio, Gurunathan *et al.* (1998) riportano l'accumulo di residui del pesticida clorpirifos a base di fosforo organico su alcune superfici domestiche negli Stati Uniti. Anche se questo particolare argomento interessi meno la maggior parte dei paesi europei, in quanto l'uso domestico di pesticidi tende ad essere inferiore, serve ad illustrare il fatto che le fonti interne di contaminazione non devono essere tralasciate. È questo il caso di una diversa gamma di sostanze chimiche, presenti nei beni di consumo.

Butte e Heinzow (2002) forniscono l'analisi più approfondita delle indagini sui contaminanti chimici della polvere domestica. Benché essi riassumano i numerosi studi condotti sulle conseguenze dell'impiego di pesticidi all'interno degli ambienti domestici, in special modo negli Stati Uniti, l'esame di Butte e Heinzow evidenzia l'insufficienza dei dati disponibili relativi ad altri contaminanti. Ciò risulta vero soprattutto per quelle sostanze che non vengono utilizzate deliberatamente o consapevolmente all'interno della casa, ma la cui presenza è una mera conseguenza del loro diffuso impiego nei beni di consumo. Così, benché la migrazione di ftalati, di composti organostannici e di ritardanti di fiamma bromurati dai prodotti durante l'uso ed il normale consumo ed usura si conosca e sia ben documentata, si hanno a disposizione pochi dati per descrivere la loro diffusione nella polvere domestica.

Rudel *et al.* (2001) hanno riferito la presenza di ftalati, residui di pesticidi ed idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nell'aria e nella polvere di uffici ed abitazioni private, con una concentrazione di ftalati fino a 0,5 g per kg di polvere (i.e. 500 mg/kg o parti per milione, ppm). Erano anche presenti composti di nonilfenolo, con livelli fino a 14 ppm. Inoltre, nella maggior parte degli uffici e delle case esaminate, è stata identificata anche una vasta gamma di altri composti, molti dei quali sospettati di essere distruttori endocrini (capaci d'interferire con il sistema ormonale). Lagesson *et al.* (2000) hanno riferito che varie sostanze chimiche sintetiche si trovano comunemente nelle polveri degli ambienti chiusi.

Già precedentemente si è parlato delle sostanze ignifughe bromurate e clorurate come contaminanti di aria e di polvere domestica. Bergman *et al.* (1997) hanno identificato una serie di tali composti nella polvere sospesa nell'aria di alcuni uffici computerizzati di Stoccolma. Più recentemente, Sjödin *et al.* (2001) hanno riportato evidenze simili in

un impianto di riciclaggio di materiale elettronico ed in altri ambienti lavorativi, dove alcune fra le più alte concentrazioni erano quelle di molecole di grandi dimensioni, sostanze la cui esposizione da altre fonti è spesso considerata insignificante. Ingerowski *et al* (2001) hanno descritto la presenza di composti organofosfati clorurati, impiegati come ritardanti di fiamma in schiume, pitture, vernici e carte da parati, nell'aria e nella polvere di ambienti chiusi (a livelli fino a 375 ppm per la polvere).

Nel 2000 Greenpeace International, insieme alle sedi nazionali di Greenpeace, ha raccolto campioni di polvere negli edifici dei Parlamenti di alcuni paesi europei. Tutti i campioni contenevano notevoli livelli di ritardanti di fiamma bromurati e composti organostannici (Santillo *et al.* 2001, Leonards *et al.* 2001). Ancora una volta, i composti a base di bromo più pesanti, quelli con maggiori dimensioni molecolari (specialmente l'etere decabromodifenile, o deca-BDE), erano presenti in altissime concentrazioni, sebbene in tutti i campioni siano stati rilevati anche composti più leggeri e bioaccumulanti. Come già affermato, ciò assume un'importanza particolare in quanto, nonostante l'esposizione ai composti come il deca-BDE attraverso il consumo di cibo sia praticamente insignificante, una combinazione della ingestione, inalazione e contatto epidermico con i residui di polvere può contribuire in maniera sostanziale all'esposizione totale a queste sostanze. Nella polvere dei Parlamenti è stato rilevato deca-BDE con livelli fra 0,26 e 6,9 ppm ed i composti organostannici sono risultati assai diffusi, con una concentrazione totale da 0,49 a 3,5 ppm, in special modo in quelle forme (stagno mono- e dibutile, o MBT e DBT) utilizzate come stabilizzatori nel PVC.

Lo studio sulla polvere prelevata nei Parlamenti, insieme ad altre scarse ricerche pubblicate fino ad oggi, dimostra l'utilità di queste analisi come una via per caratterizzare da un punto di vista chimico gli ambienti interni, soprattutto il luogo di lavoro e la casa, in cui veniamo molto spesso esposti.

A maggio 2003 Greenpeace ha pubblicato un'indagine sulla contaminazione chimica della polvere raccolta in 100 abitazioni di 10 regioni del Regno Unito (Santillo *et al.* 2003). Questa ricerca ha confermato la presenza diffusa, nella polvere domestica, di esteri di ftalato, ritardanti di fiamma bromurati e composti organostannici, con particolare abbondanza di ftalato DEHP e dei ritardanti di fiamma decabromodifeniletere (BDE-209) ed esabromociclododecano (HBCD). E' stata anche rilevata la presenza diffusa di nonilfenolo e delle paraffine clorurate a catena corta (SCCP), nonché di una vasta gamma di altre sostanze sintetiche, compreso i pesticidi ed altri additivi chimici di uso comune in vari prodotti. Questo primo studio comprendeva anche alcuni campioni raccolti in altri paesi europei, che rivelavano simili modelli ed intervalli di contaminazione, sebbene con una concentrazione inferiore di ritardanti di fiamma bromurati.

La presente indagine, riportata di seguito, ha cercato di estendere questo lavoro ad un'area geografica più ampia, applicando tecniche simili ai campioni di polvere prelevati da abitazioni e da altri edifici in cinque paesi europei: Germania, Spagna, Francia, Italia e Slovacchia.

In Francia sono stati raccolti 58 campioni , soprattutto nelle 5 città principali, ed altri 7 campioni in località di interesse specifico. In Spagna sono stati prelevati 22 campioni in quattro regioni. Sono stati raccolti cinque campioni in Germania da cinque diverse città

e cinque in Italia, tutti a Roma. In Slovacchia sono stati prelevati otto campioni, quattro per ognuna delle due aree geografiche.

Per ragioni logistiche, non è stato possibile analizzare tutti i campioni di ogni paese per tutte le sostanze chimiche target, identificate in precedenza. Dove possibile, le analisi sono state eseguite su campioni singoli per mantenere una valenza statistica. Tuttavia, alcune analisi sono state condotte su campioni compositi (raggruppati), preparati combinando quantità uguali di singoli campioni dopo la setacciatura e la omogeneizzazione. Ciò inevitabilmente riduce la potere statistico, ma consente di ampliare la gamma dei gruppi di sostanze chimiche ricercate ed ottenere un'idea sulla concentrazione media nella regione di provenienza dei campioni riuniti, il tutto mantenendosi nei limiti di tempo e risorse disponibili. Dettagli sul programma di campionatura e sulla preparazione dei campioni singoli e raggruppati sono forniti nel capitolo sui metodi.

Sostanze target oggetto dell'indagine

Come illustrato in precedenza, l'obiettivo principale di questo studio è stato quello di investigare la presenza di composti pericolosi nelle polveri, come conseguenza del loro diffuso impiego (anche se scarsamente documentato) nei beni di consumo, che quotidianamente entrano nelle nostre case. Le analisi sono state focalizzate sui cinque gruppi principali di composti, gli stessi trattati dallo studio sul Regno Unito, in base dell'elevato volume di utilizzo nel comune arredamento domestico ed in altri prodotti, nonché in base alle loro intrinseche proprietà pericolose:

- *alchifenoli* (nonilfenolo, octilfenolo ed i loro derivati) – utilizzati principalmente come tensioattivi non ionici nei detergenti industriali ed anche nei trattamenti di finitura dei tessuti e del pellame, nelle pitture ad acqua e come componenti di alcuni prodotti per la cura della persona

- *ritardanti di fiamma bromurati* (difenileteri polibromurati o PBDE, esabromociclododecano o HBCD e tetrabromobisfenolo-A o TB BP-A) – applicati ai tessuti e/o incorporati nelle materie plastiche, nelle schiume e nei componenti di articoli elettrici ed elettronici per prevenire o ritardare la propagazione delle fiamme

- *composti organostannici* (butilstagno, ottilstagno) – comprendono il mono-, di-, ottil-stagno impiegati come stabilizzatori nei prodotti plastici, in special modo nel PVC, ed il tributilstagno (TBT) utilizzato nei trattamenti contro gli acari della polvere e la muffa in alcuni tappeti e pavimentazioni in PVC

- *esteri ftalici* (compreso, fra gli altri, il ben noto ftalato di bis(2-etilesile), o DEHP) – utilizzati come ammorbidenti nei prodotti in PVC flessibile, incluse pavimentazioni, carte da parati, mobili, abiti e giocattoli, e presente anche in cosmetici e profumi

- *paraffine clorurate a catena corta* (SCCP) – attualmente meno prodotte ed impiegate di una volta, ma ancora utilizzate in alcune materie plastiche, gomme, vernici e sigillanti; costituiscono uno dei maggiori contaminanti del passato.

Ognuno di questi gruppi si distingue chimicamente ed è dotato di proprietà estremamente diverse; in alcuni casi, anche all'interno del singolo gruppo sono presenti grosse differenze. In ogni modo, tutti possiedono un certo numero di caratteristiche comuni che giustificano la crescente preoccupazione riguardo al loro impiego:

- risultano tutti tossici per uno o più organismi, anche se con meccanismi diversi
- non si decompongono rapidamente in sottoprodotti innocui, tendono cioè a persistere sia negli ambienti esterni che interni
- per tutti esiste la possibilità che fuoriescano, o vengano dispersi, dai beni di consumo durante il normale uso e/o consumo ed usura
- sono tutti classificati come contaminanti dell'organismo umano, in molti casi come contaminanti largamente diffusi in un ampio intervallo di concentrazioni

I rischi collegati a queste sostanze o gruppi chimici sono accertati. Per esempio:

- Le paraffine clorurate a catena corta sono classificate dalla normativa UE come "molto tossiche per gli organismi acquatici" e come costituenti "un possibile rischio di effetti irreversibili", come conseguenza delle loro proprietà cancerogene

- Il composto organostannico TBT è classificato come "pericoloso in caso di contatto con la pelle, tossico se ingerito, irritante per gli occhi e la pelle" e comporta "il rischio di seri danni alla salute in caso di esposizione prolungata tramite inalazione o ingestione"

- Gli ftalati DEHP e DBP (dibutilftalato) sono classificati come "tossici per la riproduzione".

Un'ulteriore dimostrazione della preoccupazione riguardo la natura pericolosa di questi gruppi chimici, da molto tempo riconosciuta ed accettata, è data dal fatto che tutti e cinque i gruppi rientrano nelle priorità d'azione della strategia per la protezione dell'ambiente marino della Convenzione OSPAR. La Convenzione OSPAR, sottoscritta nel 1992 ed entrata in vigore nel 1998, è un accordo giuridico fra 15 paesi europei, che scaricano le proprie acque nel nord-est atlantico, e la Comunità europea. Obiettivo dell'OSPAR è proteggere l'ambiente marino del nord-est atlantico da una serie di minacce, comprendenti l'inquinamento da sostanze chimiche pericolose. Nel 1998, OSPAR concordò, a livello ministeriale, la sua Strategia in materia di composti pericolosi (OSPAR 1998), che comprende fra gli obiettivi la cessazione di tutte le emissioni di sostanze pericolose nell'ambiente marino entro il 2020 ("in una generazione"). Come primo passo verso questo obiettivo, l'OSPAR stese un elenco di composti che richiedevano un'azione prioritaria, comprendente, fra le altre, gli alchilfenoli, i ritardanti di fiamma bromurati, le sostanze organostanniche, alcuni ftalati e le paraffine clorurate a catena corta.

Alcune applicazioni di certe sostanze sono già, o lo saranno a breve, soggette ad un controllo regolatore a livello della Comunità europea (come le paraffine clorurate a

catena corta, il TBT e, di recente, alcuni ritardanti di fiamma bromurati). Tuttavia, il loro impiego e la loro presenza nei beni di consumo non sono diminuiti.

L'Allegato 2 contiene un profilo più dettagliato di questi cinque gruppi chiave, descrivendo il loro impiego, la distribuzione ambientale, i rischi e l'attuale stato della normativa. Oltre le analisi quantitative, è stata effettuata una più ampia analisi di screen qualitativo su una certa quantità di polvere, con lo scopo di fornire informazioni preliminari sulla presenza di altre sostanze indicative, sintetizzate dall'uomo.

Nel complesso, si spera che questo studio contribuisca alla conoscenza e alla comprensione dell'ambiente chimico in cui viviamo e del numero e livelli dei composti a cui siamo continuamente esposti in questa maniera. Tuttavia, è necessario sottolineare fin dall'inizio che la presente indagine non fornisce (e non intende fornire) alcuna stima della quantità di sostanze assunte tramite l'esposizione alle polveri domestiche, sia in termini assoluti che relativi rispetto ad altre fonti. A questo livello il compito risulterebbe estremamente complesso, incerto e soggettivo. In ogni modo, le informazioni di base fornite possono risultare utili come ulteriore input per future valutazioni.

Programmi di campionamento e metodi d'analisi

Raccolta dei campioni

I campioni di polvere sono stati raccolti in tutti i cinque paesi durante il secondo trimestre del 2003, grazie alla partecipazione diretta dello staff e dei volontari dei rispettivi uffici regionali o nazionali di Greenpeace. In tutti i casi, i campioni sono stati prelevati dopo aver ottenuto il consenso dei proprietari di casa o degli immobili sottoposti a campionatura. Anche se i dettagli precisi dei luoghi selezionati inevitabilmente variavano di paese in paese, l'attrezzatura e le procedure sono state quanto più possibile armonizzate allo scopo di evitare una contaminazione incrociata e l'introduzione di deviazioni sistematiche fra i paesi.

Tutti i campioni sono stati raccolti utilizzando aspirapolvere di uguale modello e produttore (AEG Vampyr da 1700 W) con un nuovo filtro per la polvere AEG per ogni luogo di campionatura. Il numero di stanze campionate varia a seconda del luogo (minimo una stanza completa) in base alla quantità di polvere presente, allo scopo di ottenere una quantità di campione sufficiente ad effettuare le analisi. In questo modo, la polvere ottenuta può essere considerata rappresentativa dell'abitazione in questione, ma non di una singola stanza.

Dopo ogni campionatura, il filtro della polvere veniva rimosso dall'aspirapolvere, sigillato con nastro adesivo e nuovamente sigillato in un sacchetto di polietilene (PE) resistente. Tutti i campioni sono stati inviati, per l'elaborazione, dai gruppi regionali ai laboratori di ricerca di Greenpeace presso l'università di Exter.

Elaborazione dei campioni

I nostri laboratori hanno ricevuto un totale di 98 campioni di polvere dai cinque paesi partecipanti allo studio, come riassunto di seguito:

Paese	Codici dei campioni	Numero totale di campioni
Germania	HD03001 – 03005	5
Spagna	HD03006 – 03027	22
Slovacchia	HD03028 - 03035	8
Italia	HD03036 - 03040	5
Francia	HD03041 - 03098	58

All'arrivo nei laboratori di Greenpeace, tutti i campioni venivano immediatamente setacciati con un vaglio da 2 mm pre-pulito e risciacquato con solvente[1], per rimuovere tutte le particelle ed i detriti di grandi dimensioni, che altrimenti avrebbero potuto condizionare pesantemente il risultato dei campioni. Tutti i residui trattenuti dal vaglio di 2 mm sono stati immediatamente smaltiti. Caso per caso, la porzione passata

[1] pentano di grado analitico

attraverso il vaglio è stata raccolta su un foglio d'alluminio nuovo risciacquato con solvente. Durante questa operazione è stato evitato il contatto con la polvere ed i guanti impiegati per maneggiare i filtri ed i vagli sono stati pre-puliti con pentano di grado analitico onde rimuovere ogni residuo organico, legato alla produzione dei guanti stessi. L'operazione di setacciatura è stata portata a termine in un ambiente privo di correnti per evitare la perdita e la contaminazione incrociata dei campioni.

Germania

Il laboratorio ha ricevuto cinque campioni da zone della Germania (codice dei campioni HD03001-03005). Le aree di raccolta dei campioni sono elencate nella tabella seguente:

Codice dei campioni	**Zone di raccolta**
HD03001	Amburgo
HD03002	Regensburg
HD03003	Leipzig
HD03004	Berlino
HD03005	sconosciuta

Dopo la setacciatura e l'omogeneizzazione, i sottocampioni di ogni singolo campione sono stati immediatamente impacchettati in due strati di foglio d'alluminio risciacquato con solvente, chiusi in sacchetti leggeri di polietilene e sigillati in sacchetti di carta da pacchi. Successivamente, questi sottocampioni sono stati inviati ai laboratori della LGC (Teddington) Ltd (UK) per un'analisi quantitativa di una gamma di ftalati e di alchilfenoli.

È stato preparato un singolo composito, o campione riunito, combinando uguali quantità (uguale peso) di materiale setacciato ed omogeneizzato da tutti e tre i campioni di cui era rimasto sufficiente materiale, ovvero HD03002, 03003 e 03004. Le quantità di HD03001 e HD03005 rimaste dopo la setacciatura e la sotto-campionatura per l'analisi da parte della LGC erano insufficienti per contribuire alla preparazione del campione riunito e quindi sono state escluse. Il campione raggruppato costituisce quindi una "media" rappresentativa di tre dei cinque campioni ricevuti dalla Germania.

Il singolo campione riunito o raggruppato (codificato come GERMANIA) è stato omogeneizzato e diviso in due parti uguali, di cui una inviata ai laboratori della GALAB (Geestacht, Germania) per la determinazione quantitativa dei composti organostannici. La metà rimanente è stata inviata ai laboratori del Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO, Ijmuiden, Paesi Bassi) per un'analisi quantitativa della gamma dei ritardanti di fiamma bromurati e della paraffine clorurate a catena corta.

Spagna

Dalla Spagna sono stati ricevuti 22 campioni, rappresentanti quattro diverse regioni, come riassunto di seguito:

Codice dei campioni	Regione
HD03006 – 03010 (5 campioni)	Madrid
HD03011 – 03016 (6 campioni)	Granada
HD03017 – 03022 (6 campioni)	Valencia
HD03023 – 03027 (5 campioni)	Asturie/Leon

Sono stati raccolti sottocampioni da ogni singolo campione, come descritto precedentemente per la Germania, e sono stati spediti alla LGC per l'analisi quantitativa degli ftalati e degli alchilfenoli.

La preparazione dei campioni riuniti (compositi), rappresentanti ognuna delle quattro regioni, per l'analisi degli altri composti target è stata resa difficile dalla quantità totale estremamente limitata di polvere presente in molti campioni dopo la setacciatura. Nella maggior parte dei casi, le quantità rimanenti dopo la sottocampionatura erano insufficienti per contribuire alla produzione dei campioni riuniti. Per questa ragione, i campioni raggruppati di ogni regione sono stati preparati da un sottoinsieme del numero totale di campioni di ogni regione, nel seguente modo:

Regione	Campioni usati per preparare il campione riunito
Madrid	Solo HD03007 e 03010
Granada	HD03013, 03014 e 03016
Valencia	HD03018, 03021 e 03022
Asturie/Leon	Solo HD03024 e 03026

Questi campioni riuniti sono stati codificati in base alla regione che rappresentavano. Come nel caso della Germania, i quattro campioni raggruppati regionali della Spagna sono stati successivamente divisi in due parti, di cui metà spedita alla GALAB per l'analisi delle sostanze organostanniche e l'altra metà al RIVO per l'analisi dei ritardanti di fiamma bromurati e delle paraffine clorurate.

Italia

Dall'Italia sono stati ricevuti cinque campioni di polvere (HD03036-03040), tutti raccolti a Roma. Ancora una volta, i sottocampioni di materiale setacciato di ogni campione sono stati singolarmente spediti alla LGC per l'analisi. Come nel caso della Germania, è stato preparato un singolo campione riunito da tre dei cinque campioni singoli dei quali era rimasto sufficiente materiale setacciato (specificatamente HD03036, 03038 e 03039). Questo campione riunito, codificato ITALIA, è stato diviso e spedito per l'analisi alla GALAB ed al RIVO, come sopra descritto.

Francia

Dalla Francia sono stati ricevuti in totale 58 campioni di polvere, di cui 51 provenivano da abitazioni situate in cinque diverse città, come illustrato di seguito:

Codice dei campioni	Città
HD03041 – 03050 (10 campioni)	Lille
HD03051 – 03057 e 03059 – 03061 (10 campioni)	Tolosa
HD03068 – 03077 (10 campioni)	Lione
HD03078 – 03088 (11 campioni)	Nantes
HD03089 – 03098 (10 campioni)	Parigi

I restanti sette campioni sono stati raccolti in altre località scelte in Francia, compreso un asilo, una casa in campagna ed abitazioni di politici ed altre personalità importanti. Questi campioni sono stati identificati con i codici HD03058 e HD03062-03067.

Da ogni insieme di campioni regionali (città) è stato selezionato un sottoinsieme di cinque campioni da spedire per un'analisi singola di ftalati, alchilfenoli ed altri contaminanti organici ad opera della LGC. I cinque campioni selezionati per ogni città erano quelli che raccoglievano le maggiori quantità di materiale dopo la setacciatura.

Inoltre, è stato preparato un singolo campione riunito, in rappresentanza di ognuna delle cinque città, combinando uguali quantità di materiale setacciato ed omogeneizzato da sette dei dieci o undici campioni di ogni città (come riassunto di seguito). Sfortunatamente, come gli altri paesi, la polvere di alcuni campioni di ogni città era insufficiente per formare il campione riunito. Ancora una volta, selezionare un sottoinsieme da raggruppare è stato considerato un approccio ragionevole e sostenibile per superare questo limite.

Città	Campioni usati per preparare il campione riunito
Lille	HD03041, 03042, 03043, 03045, 03046, 03047 e 03049
Tolosa	HD03054, 03055, 03056, 03057, 03059, 03060 e 03061
Lione	HD03069, 03071, 03072, 03073, 03074, 03076 e 03077
Nantes	HD03078, 03080, 03081, 03082, 03083, 03084 e 03088
Parigi	HD03089, 03090, 03091, 03093, 03095, 03097 e 03098

Come per tutti gli altri descritti in precedenza, questi cinque campioni riuniti francesi sono stati divisi ognuno in due e spediti alla GALAB ed al RIVO per le rispettive analisi.

Dei rimanenti sette campioni, rappresentanti altri luoghi specifici della Francia, uno (HD03067) è stato giudicato inservibile ai fini dell'analisi perché le modalità di confezionamento per la spedizione al nostro laboratorio avevano reso possibile una contaminazione da parte del materiale d'imballaggio. Questo campione è stato escluso da tutte le analisi successive.

Il materiale setacciato degli altri sei campioni è stato diviso in tre parti uguali, che successivamente sono state spedite rispettivamente alla LGC, alla GALAB ed al RIVO per le analisi.

Slovacchia

Dalla Slovacchia sono arrivati otto campioni, raccolti da edifici pubblici (centri di salute per le donne in gravidanza e centri giovanili) situati in due regioni della Slovacchia: da HD03028 a 03031 nel sud-ovest del paese e da HD03032 a 03035 nel nord-est.

Tutti i campioni sono stati setacciati ed omogeneizzati separatamente, come quelli degli altri paesi, ma nessuno di essi è stato spedito singolarmente per l'analisi. Al contrario, è stato preparato un singolo campione riunito per ognuna della due regioni sopra descritte (in ciascun caso combinando uguali quantità dei quattro campioni). Successivamente questi campioni raggruppati sono stati divisi in due parti: metà è stata spedita alla LGC per l'analisi quantitativa degli ftalati e degli alchilfenoli, l'altra metà inviata al RIVO per la sola analisi delle paraffine clorurate.

I campioni provenienti dalla Slovacchia non sono stati esaminati né per i composti organostannici né per i ritardanti di fiamma bromurati.

Analisi dei campioni

Di seguito è riportata una breve descrizione dei metodi d'analisi utilizzati. Una descrizione più dettagliata è inclusa nell'Allegato 3.

Alchilfenoli e ftalati (LGC)

Circa 10 gr di ogni campione di polvere sono stati estratti in diclorometano caldo per 2½ ore, l'estratto è stato concentrato fino a 50 ml e conservato a 4°C fino all'analisi. Insieme ad ogni gruppo di 10 campioni è stato estratto un campione bianco (sabbia lavata con acido) per controllare la contaminazione del laboratorio. Soluzioni standard dei composti target sono state analizzate insieme con i campioni per calibrare gli strumenti. Uno standard interno al deuterio (marcato con deuterio, l'isotopo non radioattivo dell'idrogeno) è stato aggiunto ad ogni campione prima dell'estrazione, per consentire la valutazione del recupero (l'efficienza di estrazione) dei composti target.

Gli estratti sono stati analizzati con un gascromatografo/spettrometria di massa (GC-MS) e sono stati quantificati i seguenti composti target:

- ftalati – dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), di-n-propilftalato (DPP), diisobutilftalato (DiBP), di-n-butilftalato (DnBP), butilbenzilftalato (BBP), dieftilesiftalato (DEHP), ftalato di diisononile (DiNP) e diisodecilftalato (DiDP).
- alchifenoli - 4-n-octilfenolo (4OP), 4-nonilfenolo (4NP) e 4-(1,1,3,3-terz-metilbutil)fenolo (4TMBP).

I limiti del rilevamento variavano da campione a campione e dipendevano dalle dimensioni del campione. Ai fini dei dati quantitativi, tuttavia, i limiti di quantificazione erano <0,1 ppm in ogni caso.

Ritardanti di fiamma bromurati e paraffine clorurate a catena corta (RIVO)

I campioni di polvere sono stati estratti con una miscela calda di esano:acetone (3:1) per 12 ore e, dopo l'aggiunta di standard interni (PCB 112 e BDE-209 marcato), l'estratto è stato concentrato su un evaporatore rotante, acidificato e quindi è stato raccolto lo strato organico. Lo strato d'acqua è stato estratto altre due volte con isoottano prima che tutti gli estratti organici fossero combinati e concentrati in 2 ml di diclorometano. Ogni estratto è stato pulito tramite cromatografia sul gel (GPC), concentrato in azoto, dissolto in isoottano e successivamente purificato tramite scuotimento con acido solforico. Infine, gli estratti sono stati concentrati in azoto a 2 ml, eluiti tramite una colonna di gel di silice e concentrati ad 1 ml per l'analisi.

L'analisi è stata condotta tramite GC-MS, utilizzando la ionizzazione negativa a cattura di elettrone (ECNI). In ogni campione sono state determinate concentrazioni dei seguenti composti/congeneri:

- polibromodifenileteri (PBDE) – tri- (BDE-28), tetra- (BDE-47, 66, 71, 75, 77), penta- (BDE-85, 99, 100, 119), esa- (BDE-138, 153, 154), epta- (BDE-190) e deca- (BDE-209).
- polibifenili bromurati (PBB) – di- (BB-15), tetra- (BB-49, 52), penta- (BB-101), esa- (BB-153, 155) e deca- (BB-209).
- esabromociclododecano (HBCD)
- tetrabromobisfenolo-A (TBBPA) – più i suoi derivati metilici

I limiti del rilevamento (sulla base del peso a secco) variavano da composto a composto, in base alla sensibilità del rivelatore, e in alcuni casi sono stati influenzati dall'interferenza di sostanze chimiche coeluenti. Poiché si trattava di misture altamente complesse, l'analisi per le SCCP è stata solo semi-quantitativa.

Composti organostannici (GALAB)

Tutti i campioni sono stati ulteriormente setacciati con un vaglio da 0,065 mm prima dell'estrazione con una miscela di metanolo:esano e dell'analisi con gas cromatografo/rilevazione in emissione atomica (GC/AED) in base ai metodi accreditati. In ogni campione sono state determinate concentrazioni dei seguenti composti:

- Butilstagno - mono-, di-, tri- e tetrabutilstagno (rispettivamente MBT, DBT, TBT e TeBT)
- Ottilstagno - mono- e di-ottilstagno (rispettivamente MOT e DOT)
- Tricicloesilstagno (TCHT)
- Trifenilstagno (TPT)

In ogni caso i limiti di rilevamento dei composti organostannici sono stati 1 ng di catione stagno/ g di peso secco del campione (ppb).

Risultati e discussione

Composti target

Le concentrazioni dei cinque gruppi di composti analizzati dal punto di vista quantitativo nel presente studio sono state riassunte per tutti i paesi dalle tabelle 1 a 5. Laddove possibile, sono illustrate tre statistiche per ogni composto in ciascun paese:

- valori **mediani** (centrali), come parametro intermedio;
- **intervallo** (valori massimi e minimi registrati), come un'indicazione dell'ampiezza dei dati;
- **frequenza di rilevamento** (numero dei campioni singoli o raggruppati rispetto al numero totale dei campioni analizzati, in cui è stato trovato ogni composto o gruppo).

Data la natura piuttosto "asimmetrica" di alcuni dei dati analizzati (cioè un piccolo numero di valori molto alti che hanno avuto un effetto sproporzionato sulla media), i valori mediani sono stati considerati misure più rappresentative di centralità rispetto ai valori scaturiti dalle medie aritmetiche. Pertanto, qui si riportano solamente i valori mediani calcolati come valore intermedio delle concentrazioni quando posti in ordine numerico. In ogni caso, i valori di mezzo sono stati calcolati presupponendo che tutti i valori sotto i limiti di rilevamento/quantificazione fossero uguali a zero.

Nei casi in cui sono stati analizzati solamente singoli campioni raggruppati (compositi) per un particolare paese, tali valori sono riportati nelle tabelle.

Nell'allegato 1 sono forniti i risultati dettagliati per ogni gruppo di composti, incluso i dati per singoli campioni e/o campioni raggruppati prelevati a livello nazionale o regionale.

A titolo di confronto, le tabelle da 1 a 5 includono anche i dati del precedente studio condotto su campioni di polvere raccolti in alcune abitazioni inglesi (Santillo *et al.* 2003). A livello generale, si può dire che i campioni analizzati nel presente studio, prelevati in cinque paesi europei, hanno rivelato livelli piuttosto elevati di esteri ftalici e di paraffine clorurate a catena corta, concentrazioni simili di organostannici e livelli decisamente inferiori di alchilfenoli e di ritardanti di fiamma bromurati rispetto alle concentrazioni investigate nei campioni di polvere domestica del Regno Unito.

Ftalati (esteri ftalici)

Dei 9 ftalati sottoposti ad analisi quantitativa, 3 (DiBP, DnBP e DEHP) mostravano valori sopra il limite di rilevamento (LOD, limit of detection) in tutti i campioni analizzati per ciascun paese (tabella 1). Il BBP è stato trovato in tutti i campioni tranne uno (quello francese), mentre il DEP è stato rilevato in tutti tranne due campioni (entrambi di nuovo provenienti dalla Francia).

Gli ftalati isomerici DiNP e DiDP sono stati trovati in quasi la metà o in un terzo di tutti i campioni, con frequenze leggermente maggiori in Francia rispetto agli altri paesi. Il DPP è stato rilevato solo in 3 campioni analizzati in questo studio (tutti provenienti

dalla Francia) e a livelli relativamente bassi compresi tra 1.22 e 3.0 parti per milione (ppm). Questi dati non sono inclusi nella tabella riassuntiva 1.

In quasi tutti i campioni, lo ftalato riscontrato in quantità più abbondanti è stato il DEHP, di uso comune, che rappresentava tra il 22 e l'89% in peso delle concentrazioni di ftalati totali, ma più comunemente compreso nell'intervallo fra il 40 e il 60%. Una preponderanza simile è stata riscontrata nel precedente studio relativo alle polveri domestiche del Regno Unito (Santillo *et al.* 2003). Le concentrazioni di DEHP nelle polveri oggetto della presente indagine variavano sensibilmente, da 15 a 3289 ppm, ma erano generalmente superiori a quelle registrate nelle polveri britanniche. Il valore medio più alto è stato trovato nei cinque campioni provenienti dalla Germania (996 ppm, o quasi 1 mg di DEHP per grammo di polvere), sebbene entrambi i campioni raggruppati slovacchi contenessero livelli maggiori (1290 e 2124 ppm). Le polveri di Italia, Francia e Spagna hanno mostrato i valori medi più bassi di DEHP (rispettivamente 434, 504 e 317 ppm), nonostante l'ampiezza delle concentrazioni per i singoli campioni di polvere fosse alta in tutti i casi ed alcuni singoli campioni di Francia e Spagna contenessero i più alti valori di DEHP registrati in questo rapporto. Ad esempio, i campioni prelevati a Lille, Tolosa e Nantes in Francia, e quelli provenienti dalla regione dell'Asturia, in Spagna, contenevano più di 2000 ppm (2 mg/g polvere) di DEHP (si veda allegato 1). Un altro campione francese (HD03062, o SP01) conteneva più di 3000 ppm di DEHP.

Il DiBP è risultato essere lo ftalato più abbondante in 7 dei 65 campioni, mentre DnBP e BBP sono stati investigati solo in un campione in ciascun caso. Ciononostante, tutti e tre i composti sono stati trovati nella gran parte dei campioni, con valori medi e massimi simili a quelli registrati nello studio del Regno Unito (Santillo *et al.* 2003) e a quelli riportati in una precedente ricerca sulle polveri domestiche condotta in Germania da Butte e Heinzow (2002). Il DEP, largamente utilizzato nei profumi, nella cosmesi e in altri prodotti per l'igiene personale, si è rivelato un composto comune a quasi tutti i campioni e di nuovo a concentrazioni simili a quelle riportate per le polveri britanniche.

Dalla tabella 1 si evince che la somma delle concentrazioni di tutti gli ftalati analizzati ("ftalati totali") nei cinque paesi oggetto del presente studio è risultata generalmente maggiore rispetto a quella effettuata sulle polveri nel precedente rapporto riguardante il Regno Unito (ftalati totali medi 354 ppm, con valori che oscillavano tra 1.6-1019 ppm). Ad esempio, circa la metà dei 65 campioni singoli analizzati nel presente rapporto conteneva valori maggiori del massimo raggiunto nello studio condotto in Gran Bretagna. Nel caso di Italia, Germania e Slovacchia, le statistiche sono limitate al numero relativamente piccolo dei singoli campioni analizzati. Tuttavia, il confronto statistico tra le concentrazioni totali di ftalati nelle polveri di Spagna, Francia e Regno Unito indicava chiaramente che le concentrazioni nei campioni inglesi erano nettamente inferiori. Inoltre, sebbene la differenza sia poca, l'analisi di dati simili ha confermato che le polveri provenienti dalla Francia risultavano considerevolmente più contaminate di quelle spagnole.

Data la piccola quantità di campioni analizzati, accompagnata da un ampio intervallo delle singole concentrazioni, risulta difficile trarre conclusioni definitive relativamente alle differenze regionali di contaminazione da ftalati all'interno dei paesi stessi. Ciononostante, alcuni campioni singoli sono più evidenti. In modo particolare, il campione HD03062 (SP01) proveniente dalla Francia che conteneva più di 7000 ppm (7

mg/g polvere) di ftalati, e con più di 3000 ppm per ciascuno dei BBP e DEHP. Non si può escludere la possibilità che queste, e anche altre, concentrazioni elevate di ftalati nella polvere siano dovute alla presenza di piccoli frammenti di PVC passati al setaccio nella frazione di polvere omogeneizzata, nonostante siano stati compiuti tutti gli sforzi per assicurarsi che nessuno dei campioni preparati contenesse fibre o frammenti riconoscibili. Comunque sia, i risultati confermano che, conseguentemente al loro uso abbondante nei prodotti trovati nelle case, gli esteri ftalici sono composti ubiquitari e molto frequenti nelle polveri domestiche in tutta Europa.

Ulteriori informazioni riguardo l'impiego e i rischi di esteri ftalici sono disponibili nell'allegato 2.

Alchilfenoli

Contrariamente ai risultati ottenuti nell'indagine sulle polveri domestiche britanniche, nel presente studio il nonilfenolo non è stato trovato con molta frequenza (tabella 2). Questo composto è stato trovato in 22 su 29 campioni del Regno Unito, con concentrazioni fino a 35.2 ppm (media 9.8 ppm). In confronto, il nonilfenolo è stato trovato solo in 5 dei 22 campioni spagnoli, in 1 su 31 campioni francesi e in 1 su 5 campioni italiani. Dove investigato, le concentrazioni in ppm sono risultate in un range basso e in genere inferiori a 1 ppm. Nessuno dei 5 campioni tedeschi conteneva livelli rilevabili. Questi risultati indicano anche una quantità minore in altre parti d'Europa rispetto a quella riassunta da Butte e Heinzow (2002), che riportavano una concentrazione media per le polveri tedesche di 6.2 ppm.

Entrambi i campioni compositi provenienti dalla Slovacchia contenevano il nonilfenolo, di nuovo con un basso intervallo in ppm. Chiaramente, non è possibile determinare se questi livelli riflettano la contaminazione generale di tutti i singoli campioni da cui sono stati prodotti i due compositi regionali, oppure se fossero il risultato della diluizione di unico campione maggiormente contaminato durante la preparazione di questi compositi.

Nel presente studio non sono stati rilevati né ottilfenolo né 4-(1,1,3,3-terz-metilbutil)fenolo (4TMBP) in tutti i 65 campioni analizzati. Invece, in quelli provenienti dal Regno Unito il 4TMBP è stato rilevato in 4 campioni su 29, mentre l'ottilfenolo in solo un campione fra i 29 sottoposti ad indagine (Santillo *et al.* 2003), sebbene questi composti contribuiscano in misura minore alle concentrazioni totali di alchilfenoli in ogni caso.

Nonostante la frequenza relativamente bassa con cui è stato rilevato il nonilfenolo in questa indagine, la sua presenza anche nella polvere desta comunque preoccupazione dati i rischi associati alla sua attività di distruttore del sistema endocrino. Naturalmente, non è possibile determinare le probabili fonti di questa sostanza, anche se un certo numero di applicazioni sono già note (si veda allegato 2 per ulteriori dettagli su rischi ed usi). Recenti evidenze sulla presenza di questo composto e del nonilfenolo etossilato in alcuni capi d'abbigliamento per bambini acquistati nel Regno Unito (Peters 2003) forniscono il quadro di una possibile fonte di inquinamento domestico.

Composti organostannici

Degli otto composti organici dello stagno analizzati nel presente rapporto, quattro sono stati trovati in tutti i campioni (MBT, DBT, TBT e MOT), mentre un composto (DOT) è

stato trovato in tutti i campioni ad eccezione di uno. Nessuno dei campioni conteneva residui rilevabili di TeBT, TCHT o TPT (tabella 3).

La relativa abbondanza dei diversi composti era simile nella maggioranza dei campioni francesi ed in singoli campioni compositi di Germania e Italia. Questa quantità era anche simile a quella riportata in precedenza per il Regno Unito, con una predominanza di MBT, livelli leggermente inferiori di MOT e DBT e concentrazioni ancora più inferiori di DOT e TBT. I quattro campioni compositi provenienti dalla Spagna sembravano mostrare una concentrazione più ragionevole di MBT e MOT, nonostante questo risultato possa derivare dal piccolo numero di campioni analizzati.

In totale, la somma dei composti organostannici era più alta in Francia (valore medio di 2234 ppb, 8 campioni) e più bassa in Spagna (1495 ppb, 4 campioni), con i singoli campioni di compositi di Germania e Italia che facevano registrare valori intermedi (rispettivamente 1956 e 1790 ppb). Nell'insieme, questi valori sono simili, se non leggermente inferiori, alla media di 2432 ppb determinata in precedenza per i dieci campioni di compositi del Regno Unito. Le concentrazioni di ciascun composto organico dello stagno in ogni campione singolo o raggruppato sono elencate nella tabella nell'allegato 1.

Mentre le concentrazioni di questi composti relativamente ai campioni compositi provenienti dalle quattro regioni spagnole rientravano in un range piuttosto ristretto (1125-1958 ppb), le concentrazioni rilevate nei cinque campioni riuniti di provenienza francese presentavano oscillazioni maggiori. Tre campioni mostravano concentrazioni degli organostannici in eccesso di 5000 ppb (o 5 ppm), con il composto di Lille che conteneva 5399 ppb, quello di Tolosa 8806 ppb, e quello di Nantes più di 18000 ppb (18 ppm), di gran lunga il valore più alto da noi mai registrato finora nella polvere domestica. Nei composti di Lille e Nantes, il grosso di questi valori totali era costituito dal MOT, sebbene il campione di Nantes contenesse anche più di 1000 ppb (più di 1 ppm) di DBT, che è risaputo essere tossico nello sviluppo del sistema immunitario e nervoso dei mammiferi (si veda allegato 2). Naturalmente, sulla base di questi dati, non è possibile determinare se queste differenze tra i campioni riuniti rappresentino in realtà variazioni regionali (forse derivanti anche da fonti locali esterne), o se siano semplicemente il risultato di uno o più campioni singoli altamente contaminati inclusi nei composti. I livelli particolarmente elevati di composti organostannici in questi campioni dimostrano, comunque, la necessità di ulteriori e più approfondite indagini sui singoli campioni.

È interessante notare che il singolo campione HD03062 (SP01) proveniente dalla Francia, che conteneva i livelli totali più alti di esteri ftalici, conteneva anche le minori concentrazioni di composti organostannici (928 ppb, il secondo valore più basso registrato nel presente studio). Poiché i composti organici dello stagno si trovano più comunemente nell'ambiente domestico come risultato del loro utilizzo come stabilizzatori nelle plastiche come il PVC, ci si potrebbe aspettare una forte correlazione con gli esteri italici. Una spiegazione di questa differenza potrebbe essere fornita dal fatto che gli alti livelli di ftalati nel campione HD03062 derivavano principalmente da prodotti morbidi in PVC che non sono generalmente stabilizzati con organostannici, come i giocattoli per bambini, ad esempio. Anche in questo caso è necessario svolgere ulteriori indagini al fine di poter trarre conclusioni più certe.

Nonostante il contributo di TBT nelle concentrazioni totali di organostannici fosse nettamente inferiore, la sua presenza comunque è considerata come agente contaminante nei campioni provenienti da tutti i paesi. Le concentrazioni, che variavano tra 11.6 ppb per il composito italiano ad un valore medio di 16.2 ppb per gli otto campioni francesi, erano inferiori rispetto alla media di 49.9 ppb registrata per i dieci campioni di composito prelevati nel Regno Unito. Tuttavia, i valori non erano insignificanti. Al contrario, il campione di composito preparato per Tolosa conteneva più di 500 ppb (0.5 ppm) di TBT, riconosciuto come una immunotossina nei mammiferi (si veda allegato 2). Le origini della sua presenza tra le mura domestiche non sono descritte in modo approfondito, ma si sa che è utilizzato come ingrediente attivo in alcuni finissaggi tessili e può essere presente come contaminante di basso livello nelle preparazioni di altri composti dello stagno (butilstagni).

Ritardanti di fiamma a base di bromo

Il difeniletere decabromurato (BDE-209)
Di tutti i difenileteri bromurati rilevati nei campioni di polvere raccolti in Gran Bretagna, il BDE-209 è stato di gran lunga il più abbondante (media di 7100 ppb, o 7.1 ppm), come ci si potrebbe aspettare dato il suo largo utilizzo a fronte di restrizioni e di volontari programmi di eliminazione progressiva di altri PBDE. Nella presente indagine il BDE-209 è stato anche il congenere più abbondante (fra quelli quantificati) in tutti i campioni di Spagna e Francia e nei singoli compositi di Germania e Italia, anche se a livelli di concentrazione decisamente inferiori rispetto a quelli registrati per le polveri britanniche (tabella 4). Infatti, il valore più alto registrato in questo studio, pari a 3400 ppb o 3.4 ppm per il campione di composito di Lione, Francia, è inferiore al valore più basso dei campioni inglesi, che è stato di 3.8 ppm.

Sebbene queste differenze potrebbero essere dovute al limitato numero di campioni analizzati, il problema dovrebbe comunque essere stato evitato, in una certa misura, grazie alla preparazione dei campioni di riuniti, ottenuti da un numero più ampio di campioni singoli. Sembra quindi ragionevole supporre che questi valori riflettano le vere differenze nella propensione all'uso di questo composto chimico, o dei prodotti che lo contengono, e di conseguenza riflettano la sua abbondanza negli ambienti domestici del Regno Unito e di altri paesi. Tale ipotesi sembra essere sostenuta ulteriormente dai livelli sostanzialmente inferiori di BDE-209 rilevati nei due campioni non provenienti dalla Gran Bretagna, inclusi nello studio precedente (Santillo *et al.* 2003). Sebbene nessuno dei campioni singoli o raggruppati analizzati potessero essere considerati rappresentativi di tutte le abitazioni dei paesi da cui erano stati prelevati, la differenza apparente tra i 10 campioni britannici ed i 16 extra-britannici analizzati finora è statisticamente molto significativa.

Nonostante tali differenze, i livelli di BDE-209 nei campioni provenienti da Germania, Francia, Spagna e Italia sono comunque di notevole interesse e potrebbero chiaramente contribuire alla continua esposizione dell'uomo a questa sostanza chimica all'interno dell'ambiente domestico. Sebbene il contributo all'esposizione totale derivante dalla polvere sia ancora ignoto, questi risultati evidenziano ancora una volta il potenziale impatto di questa ulteriore fonte d'esposizione.

Altri difenileteri bromurati
A parte il BDE-209, numerosi altri congeneri del PBDE sono stati trovati nei campioni di polvere tedeschi, spagnoli, francesi ed italiani (tabella 4), sebbene a concentrazioni di uno o due ordini di grandezza (10-100 volte) inferiori rispetto al BDE-209. Sia il congenere tetrabromurato BDE-47 che quello pentabromurato BDE-99 sono stati trovati in tutti i campioni analizzati nella presente indagine, con un intervallo di concentrazioni ppb da minimo a medio. I livelli di entrambi i congeneri nei quattro composti spagnoli (rispettivamente 11-16 ppb per il BDE-47 e 14-21 ppb per il BDE-99) erano chiaramente inferiori rispetto ai cinque composti francesi (rispettivamente 11-73 ppb e 16-78 ppb). Tuttavia, i valori più alti registrati nel presente studio per entrambi i congeneri sono stati trovati nel campione HD03058 (SP05), anch'esso proveniente dalla Francia, che conteneva 260 ppb di BDE-47 e 720 ppb di BDE-99 (si veda allegato 1 per i dettagli)

A differenza del BDE-209, i congeneri con minor quantità di bromo come il BDE-47 e BDE-99 hanno un'alta capacità di bioaccumularsi, un fattore che ha determinato la loro rapida concentrazione nei tessuti del corpo e nel latte materno sia in Europa che in America del Nord (si veda allegato 2) e che, infine, ha anche portato a restrizioni nella commercializzazione e nell'uso a livello europeo. Ma, di nuovo, la presenza di questi composti nella polvere domestica, probabilmente dovuta al loro impiego come ritardanti di fiamma in una serie di prodotti, dimostra che, anche se si vietasse l'uso in nuovi beni di consumo, l'esposizione negli ambienti chiusi ai prodotti già esistenti rimarrà un problema per molti anni ancora.

Purtroppo, non è stato possibile quantificare in questo studio il BDE-153, uno dei congeneri di PBDE più abbondante nei campioni britannici, a causa di interferenze analitiche (che hanno impedito anche la quantificazione del tetrabromobisfenolo-A).

Esabromociclododecano (HBCD)
Come il BDE-209, l'HBCD è stato rilevato come contaminante principale in tutti i campioni analizzati nel presente studio, anche se le concentrazioni risultavano leggermente inferiori rispetto al BDE-209 (tabella 4). Anche qui, i livelli nei campioni di Spagna, Francia, Germania e Italia risultavano essere inferiori rispetto a quelli registrati per le polveri inglesi, con solo un composito proveniente dalla Francia (Lille, 1600 ppp) ed il composito della Germania (1200 ppb) che superavano la concentrazione più bassa registrata dai dieci campioni prelevati nel Regno Unito (940 ppb) analizzati nella precedente ricerca. Ciononostante, questi valori confermano la presenza diffusa di questo persistente ritardante di fiamma nelle polveri degli ambienti chiusi di tutta Europa. Data la sua sospetta genotossicità e carcinogenesi, unita alla sua capacità di bioaccumularsi, la presenza di HBCD nelle polveri domestiche desta notevoli preoccupazioni indipendentemente dalle basse o alte concentrazioni in ppb.

Tetrabromobisfenolo-A
Come menzionato in precedenza, non è stato possibile quantificare il tetrabromobisfenolo-A nel presente studio a causa della co-eluzione di questo composto con il BDE-153, anche se i motivi di questa interferenza rimangono sconosciuti. È tuttavia importante sottolineare che ciò non implica l'assenza di questi composti nei campioni, ma semplicemente che non è stato possibile verificare né quantificare la loro presenza. Date le evidenti differenze nella quantità degli altri ritardanti di fiamma bromurati, questa limitazione non è opportuna ma purtroppo inevitabile. Ulteriori

campioni ed analisi, uniti forse allo sviluppo di alcune metodologie, sarebbero necessari per risolvere questo problema.

Paraffine clorurate a catena corta (SCCP)

Contrariamente alle concentrazioni inferiori dei composti bomurati identificati nelle polveri provenienti dal continente europeo rispetto ai dati relativi alla Gran Bretagna, i livelli di SCCP sono risultati superiori in modo significativo a quelli delle polveri britanniche (tabella 5). Le concentrazioni oscillavano tra 17 e 41 ppm per la Spagna, tra 30 e 95 ppm per la Francia, con i singoli compositi di Italia e Germania e i due compositi della Slovacchia caratterizzati da livelli intermedi. In tutti i casi, le concentrazioni superavano i valori più elevati registrati per i composti inglesi (13 ppm).

Non è chiaro la ragione di una differenza così evidente tra il Regno Unito e il resto dei paesi d'Europa, in cui sono stati investigati livelli allarmanti. Dal momento che una delle applicazioni delle SCCP è come additivo ritardante di fiamma nei tessuti, nelle gomme e in alcune plastiche, si potrebbe ipotizzare che le più alte concentrazioni di SCCP nei campioni di Germania, Spagna, Francia, Italia e Slovacchia, unite alle minori concentrazioni di ritardanti di fiamma a base di bromo, riflettano differenze nei modelli storici (o anche attuali) di utilizzo di additivi ritardanti di fiamma diversi tra il Regno Unito ed il resto d'Europa. In alternativa, tali differenze potrebbero derivare da divergenze nell'uso di finissaggi e/o articoli di arredamento, come, ad esempio, la relativa abbondanza di tappeti in confronto ad altre diverse tipologie di pavimentazione in altre parti d'Europa. Entrambe le ipotesi sono molto speculative, in considerazione del piccolo numero di campioni analizzato su cui verificare le relative distribuzioni; rappresenta, tuttavia, un'anomalia interessante che merita ulteriori indagini.

Sulla base delle valutazioni di rischio condotte sulle SCCP all'interno dell'UE, alla fine degli anni '90 sono state introdotte delle restrizioni sulla commercializzazione e sull'uso di queste sostanze chimiche (EU 2002). Tuttavia, tali restrizioni vietano l'impiego di SCCP solo per le lavorazioni metalliche e quelle relative ai pellami. Non sono, invece, considerate altre applicazioni di SCCP, incluso il loro uso come additivi nella plastificazione e come ritardanti di fiamma nei polimeri e nei tessuti, in quanto si ritiene che non destano sufficienti preoccupazioni in relazione ai rilasci nell'ambiente o all'impatto sanitario. La presenza di SCCP con concentrazioni fino a 13 ppm nei campioni britannici ha evidenziato l'urgente bisogno di rivalutare la limitata ampiezza di queste restrizioni giuridiche e la necessità di estenderle allo scopo di interessare altre applicazioni di queste pericolose sostanze chimiche. La loro presenza in concentrazioni considerevolmente più alte, fino a 95 ppm, nelle polveri di altre parti d'Europa, serve a rinforzare la conclusione a cui si era arrivati nel precedente studio e dimostra l'urgenza con cui devono essere adottate ulteriori restrizioni.

Per ulteriori informazioni sugli usi e i rischi degli SCCP si veda l'allegato 2.

Tabella 1: Sommario delle concentrazioni di ftalati (medie, intervalli e frequenze osservate) nei campioni di polvere di cinque paesi in confronto ai precedenti dati sulla polvere proveniente da UK

Composti	**Germania**	**Spagna**	**Francia**	**Italia (Roma)**	**Slovacchia**	**UK**
Ftalati	ug/g polvere (parti per milione, ppm) [valori medi, (intervalli), frequenza]					
DMP	1.42 (<0.1-2.83) 3/5	<0.1 (<0.1-0.92) 2/22	<0.1 (<0.1) 0/31	<0.1 (<0.1-1.5) 1/5	* (<0.1) 0/2	<0.1 (<0.1-1.1) 11/29
DEP	12.9 (1.86-368) 5/5	5.33 (1.09-64.6) 22/22	6.87 (<0.1-49.4) 29/31	6.78 (1.92-23.6) 5/5	* (1.22-4.84) 2/2	3.5 (0.6-114.8) 29/29
DiBP	36.5 (27.9-358) 5/5	148.9 (66.1-409) 22/22	118.8 (16.7-488) 31/31	180.1 (158.2-370.7) 5/5	* (137-149) 2/2	43.2 (0.2-157.4) 29/29
DnBP	44.1 (22.3-1511) 5/5	79.4 (48.6-201) 22/22	55.3 (11.6-624) 31/31	42.8 (22.8-46.8) 5/5	* (600-1029) 2/2	52.8 (0.1-106.4) 29/29
BBP	82.2 (4.4-218) 5/5	4.54 (0.81-153) 22/22	28.2 (<0.1-3551) 30/31	23.6 (9.0-308) 5/5	* (3.8-5.4) 2/2	24.5 (<0.1-238.9) 28/29
DEHP	996 (547-1586) 5/5	317.2 (113-2151) 22/22	504.6 (14.9-3289) 31/31	434.3 (314-933) 5/5	* (1290-2124) 2/2	195.4 (0.5-416.4) 29/29
DiNP	113 (<0.1-250) 4/5	<0.1 (<0.1-717) 6/22	115.3 (<0.1-466) 18/31	<0.1 (<0.1-532) 2/5	* (146-173) 2/2	<0.1 (<0.1-337.2) 11/29
DiDP	<0.1 (<0.1-67.7) 1/5	<0.1 (<0.1-98.8) 6/22	<0.1 (<0.1-170) 11/31	<0.1 (<0.1-380) 1/5	* (<0.1) 0/2	<0.1 (<0.1-156.6) 11/29
Totale ftalati	**1287 (1121-3168)**	**706.2 (291-2644)**	**956.5 (43.2-7237)**	**808.1 (552-1992)**	*** (2208-3454)**	**354.3 (1.6-1019)**

Abbreviazioni:

- *Ftalati*: DMP - di-metilftalato, DEP - di-etilftalato, DPP – di-propilftalato, DiBP - di-isobutilftalato, DnBP - di-n-butilftalato, BBP – butilbenzilftalato, DEHP - di-2-etilesilftalato, DiNP - di-isononilftalato, DiDP - di- isodecilftalato.
- * - due soli campioni compositi– valori medi non calcolati

NB: I dati UK sono pubblicati da Santillo *et al.* (2003)

Tabella 2: Sommario delle concentrazioni di alchilfenoli (medie, intervalli e frequenze osservate) nei campioni di polvere di cinque paesi in confronto ai precedenti dati sulla polvere proveniente da UK

Composti	**Germania**	**Spagna**	**Francia**	**Italia (Roma)**	**Slovacchia**	**UK**
Alchilfenoli	ug/g polvere (parti per milione, ppm) [valori medi, (intervalli), frequenza]					
4TMBP	<0.1 (<0.1) 0/5	<0.1 (<0.1) 0/22	<0.1 (<0.1) 0/31	<0.1 (<0.1) 0/5	* (<0.1) 0/2	<0.1 (<0.1-2.4) 4/29
4OP	<0.1 (<0.1) 0/5	<0.1 (<0.1) 0/22	<0.1 (<0.1) 0/31	<0.1 (<0.1) 0/5	* (<0.1) 0/2	<0.1 (<0.1-8.6) 1/29
4NP	<0.1 (<0.1) 0/5	<0.1 (<0.1-4.5) 5/22	<0.1 (<0.1-3.35) 1/31	<0.1 (<0.1-0.22) 1/5	* (1.27-2.53) 2/2	9.8 (<0.1-35.2) 22/29
Totale alchilfenoli	**<0.1 (<0.1)**	**<0.1 (<0.1-4.5)**	**<0.1 (<0.1-3.35)**	**<0.1 (<0.1-0.22)**	*** (1.27-2.53)**	**9.8 (<0.1-36.1)**

Abbreviazioni:

- Alchilfenoli: 4TMBP - 4-(1,1,3,3-terz-metilbutil)fenolo, 4OP – 4-n-octilfenolo, 4NP - 4- nonilfenolo.
- * - due soli campioni compositi– valori medi non calcolati

NB: I dati UK sono pubblicati da Santillo *et al.* (2003)

Tabella 3: Sommario delle concentrazioni di composti organici dello stagno (medie, intervalli e frequenze osservate) nei campioni di polvere di cinque paesi in confronto ai precedenti dati sulla polvere proveniente da UK

Composti	**Germania**	**Spagna**	**Francia**	**Italia (Roma)**	**Slovacchia**	**UK**
Composti organici dello stagno	ng/g polvere (parti per bilione, ppb)[valori medi, (intervalli), frequenza]					
MBT	(1400)	631 (449-978) 4/4	1300 (425-6950) 8/8	(917)	n/a	1350 (810-2800) 10/10
DBT	(255)	202.5 (67.7-342) 4/4	150 (49.8-1150) 8/8	(317)	n/a	519 (157-1300) 10/10
TBT	(13.4)	16.2 (5.3-32.3) 4/4	15 (3.1-521) 8/8	(11.6)	n/a	49.9 (21.6-759) 10/10
TeBT	(<1)	<1 (<1) 0/4	<1 (<1) 0/8	(<1)	n/a	<1 (<1) 0/10
MOT	(270)	554 (520-632) 4/4	367.5 (136-10700) 8/8	(481)	n/a	349 (82.5-1300) 10/10
DOT	(17.9)	61 (35.7-83.4) 4/4	14.5 (<1-2490) 7/8	(63.4)	n/a	62.7 (17.6-545) 10/10
TCHT	(<1)	<1 (<1) 0/4	<1 (<1) 0/8	(<1)	n/a	<1 (<1) 0/10
TPT	(<1)	<1 (<1) 0/4	<1 (<1) 0/8	(<1)	n/a	<1 (<1-68.9) 1/10
Totale organo-stannici	**1956**	**1495 (1125-1958)**	**2234 (657-18155)**	**1790**	n/a	**2432 (1581-5047)**

Abbreviazioni:

- *Composti organostannici: MBT – monobutilstagno, DBT – dibutilstagno, TBT – tributilstagno, TeBT – tetrabutilstagno, MOT – monooctilstagno, DOT – dioctilstagno, TCHT – tricicloesilstagno, TPT – trifenilstagno.*
- n/a – non analizzati per questi campioni

NB: I dati UK sono pubblicati da Santillo *et al.* (2003)

Tabella 4: Sommario delle concentrazioni di ritardanti di fiamma a base di bromo (medie, intervalli e frequenze osservate) nei campioni di polvere di cinque paesi in confronto ai precedenti dati sulla polvere proveniente da UK

Composti	**Germania**	**Spagna**	**Francia**	**Italia (Roma)**	**Slovacchia**	**UK**
Ritardanti di fiamma a base di bromo	ng/g polvere (parti per bilione, ppb) [valori medi, (intervalli), frequenza]					
BDE-28 (tri-)	(<0.3) 0/1	<0.3 (<0.1-0.7) 1/4	0.25 (0.1-4.8) 6/8	(<0.3) 0/1	n/a	0.35 (<0.1-33) 7/10
BDE-47 (tetra-)	(31) 1/1	13 (11-16) 4/4	24 (7.3-260) 8/8	(23) 1/1	n/a	24.8 (10-1980) 10/10
BDE-99 (penta-)	(37) 1/1	17.5 (14-21) 4/4	28.5 (15-720) 8/8	(36) 1/1	n/a	44 (18-2100) 10/10
BDE-153 (hexa-)	*	*	*	*	n/a	23 (<0.1-170) 9/10
BDE-190 (hepta)	(1.8) 1/1	4.1 (1.7-39) 4/4	8.0 (2.6-44) 8/8	(62) 1/1	n/a	9.5 (<0.1-87) 7/10
BDE-209 (deca-)	(2800)	425 (92-1700) 4/4	420 (69-3400) 8/8	(1600)	n/a	7100 (3800-19900) 10/10
HBCD	(1200) 1/1	225 (190-850) 4/4	485 (77-1600) 8/8	(250) 1/1	n/a	3250 (940-6900) 10/10
TBBP-A	*	*	*	*	n/a	<10 (<10-340) 4/10

Abbreviazioni:

- *Ritardanti di fiamma bromurati: BDE - difenileteri bromurati (tribromo- to decabromo-), HBCD – esabromociclododecano, TBBP-A – tetrabromobisfenolo-A.*
- n/a – non analizzati per questi campioni
- * - quantificazione non possibile a causa di interferenza per co-eluzione

NB: I dati UK sono pubblicati da Santillo *et al.* (2003)

Tabella 5: Sommario delle concentrazioni di paraffine clorurate a catena corta (medie, intervalli e frequenze osservate) nei campioni di polvere di cinque paesi in confronto ai precedenti dati sulla polvere proveniente da UK

Composti	**Germania**	**Spagna**	**Francia**	**Italia (Roma)**	**Slovacchia**	**UK**
Paraffine clorurate a catena corta	ug/g polvere (parte per milione, ppm)[valori medi, (intervalli), frequenza]					
SCCP	**(48)**	**25 (17-41) 4/4**	**45 (30-95) 8/8**	**(34)**	**(24-66) 2/2**	**3.7 (<0.12-13.0) 8/10**

NB: I dati UK sono pubblicati da Santillo *et al.* (2003)

Conclusioni

I risultati di questo recente studio, in accordo con quanto riportato in precedenza per i campioni delle polveri provenienti dal Regno Unito, conferma l'estesa contaminazione delle polveri domestiche con una varietà di composti pericolosi come i ritardanti di fiamma bromurati, ftalati, alchilfenoli, composti organostannici e paraffine clorurate a catena corta. Ciò fornisce ulteriori evidenze di come l'esposizione a questi e ad altri composti pericolosi sia continua e che tali sostanze si ritrovano ovunque, anche nelle nostre case.

Anche se non possiamo utilizzare i dati di queste indagini per identificare da quali prodotti specifici provengano questi composti chimici, indubbiamente essi entrano nelle polveri come il risultato del loro rilascio da articoli di arredamento e da altri beni di consumo presenti nelle case da cui sono stati prelevati i campioni. Alcuni rilasci possono avvenire attraverso volatilizzazione, seguite dall'assorbimento di queste sostanze da parte delle particelle di polvere o, più direttamente, attaccate a questo particolato fine, prodotto dall'abrasione del normale logorio degli oggetti presenti nelle nostre case. A parte il meccanismo, questi dati forniscono evidenze forti e dirette che il continuo uso di composti pericolosi nei prodotti di consumo sta portando ad una capillare e complessa contaminazione degli ambienti domestici in tutta l'Europa.

I modelli di contaminazione, siano essi presenti in un campione di una singola casa o in campioni raggruppati prelevati da diverse abitazioni provenienti dalla stessa regione, dipenderanno soprattutto dalle tipologie dei prodotti presenti negli ambienti sottoposti ad indagine. Chiaramente questi risultati non possono essere considerati come pienamente rappresentativi dei livelli di contaminazione delle polveri nei paesi, nelle città o nelle regioni analizzati. Nonostante ciò, questi dati possono fornire un'indicazione della contaminazione chimica degli ambienti chiusi, in molti paesi europei e confermano che tutti noi viviamo le conseguenze dell'ampio uso di additivi pericolosi nei beni di consumo.

Inoltre, anche se questi studi non forniscono (e in realtà non intendevamo fornire) dati da cui poter stimare l'esposizione umana, i risultati dimostrano in modo chiaro la possibilità che esista un'esposizione continua a questi composti presenti nelle polveri tramite inalazione, ingestione o per contatto diretto della pelle. Ciò suscita particolare preoccupazione soprattutto nei confronti dei bambini, così come si evince da altri studi, in cui è stato dimostrato che questa fascia di età sia maggiormente esposta alla contaminazione delle polveri, mediante inalazione, ingestione e contatto epidermico (Butte and Heinzow 2002). Naturalmente, non vi è la certezza che tale esposizione abbia conseguenze negative sulla salute, ma, visti i rischi collegati alle sostanze chimiche in questione, l'assenza di certezza non risulta rassicurante. Dai risultati ottenuti, l'esposizione chimica nelle case è stata poco analizzata e impropriamente stimata.

L'esposizione alle sostanze che si accumulano negli organismi viventi, fra cui il penta-BDE, HBCD, paraffine clorurate e alcuni composti organostannici, può contribuire ad un ulteriore carico sul nostro organismo, comunque esposto al consumo di cibo. Tuttavia, la presenza nelle polveri di concentrazioni in ppm di sostanze che sono meno bioaccumulanti, come il deca-BDE (BDE-209), potrebbe meglio far capire il perché

questi composti sono, tuttavia, distinguibili in quantità significative nella popolazione generale, come contaminanti di base. Questo potrebbe, in linea generale, anche spiegare la vasta distribuzione nell'ambiente dei difenileteri bromurati senza che questa presenza sia predetta in base alla mobilità dei composti chimici.

Gli effetti che possono risultare da questa continua esposizione sono sconosciuti, ma la presenza del deca-BDE nelle polveri, per esempio, indica una generale esposizione dell'uomo, non solo per coloro che sono soggetti ad un'esposizione professionale (presso impianti di produzione di componenti elettronici e/o in quelli di riciclo), che accumulano certi livelli di questi composti altamente persistenti nel proprio organismo. Inoltre, non considerando il potenziale derivante dall'esposizione a questi inquinanti, tramite contatto con le polveri domestiche, la eliminazione finale delle polveri dall'aspirapolvere e da altre fonti potrebbe rappresentare un input significativo di queste e di altre sostanze pericolose nei siti di smaltimento dei rifiuti ed, infine, nell'ambiente circostante.

La sicurezza nell'impiego dei beni di consumo ha un'importanza vitale, ma tale sicurezza deve essere anche garantita dall'assenza di sostanza pericolose. I requisiti di ignifugazione, normalmente assolti tramite l'impiego di pericolosi ritardanti di fiamma bromurati o clorurati, o di paraffine clorurate, possono essere soddisfatti anche utilizzando alternative meno pericolose (Lassen *et al.* 1999), come l'impiego di materiali differenti o mediante nuovi design, che rendano i prodotti meno infiammabili. Inoltre, molti dei composti pericolosi presenti nell'ambiente interno identificati in questo studio potrebbero essere evitati utilizzando alternative meno pericolose e più sostenibili del PVC plastico, fonte di ftalati, sostanze organostanniche ed altri additivi pericolosi. Tali alternative sono già disponibili per tutti i prodotti in PVC utilizzati in casa.

Un recente studio pubblicato da Greenpeace Environmental Trust (Greenpeace 2003) riporta una serie di esempi concreti di come la sostituzione di un numero di composti e materiali pericolosi sia stata realizzata con alternative sicure.

Tutti e cinque i gruppi sottoposti ad analisi quantitative in questa indagine sono stati già identificati fra le sostanze pericolose che richiedono un'azione prioritaria dal Regno Unito e da altri governi europei sotto la Convenzione OSPAR del 1992. Questa Convenzione, che ha lo scopo di proteggere l'ambiente marino del nord-est atlantico, ha concordato nel 1998 di cessare tutte le emissioni di sostanze pericolose nell'ambiente marino entro una generazione (2020). OSPAR include i ritardanti di fiamma bromurati, gli alchilfenoli, le paraffine clorurate a catena corta, i composti organostannici ed alcuni ftalati (DEHP and DBP) nella prima lista di composti chimici, che richiedono azioni prioritarie per arrivare all'obiettivo preposto (OSPAR 1998). Questo studio evidenzia come, fino a quando non saranno intraprese azioni per sostituire questi composti pericolosi nei beni di consumo, le loro emissioni negli ambienti interni ed esterni rimarrà un problema.

Ora che la legislazione REACH per il controllo dell'uso dei composti chimici sta per essere finalizzata dalla Commissione europea, noi possiamo solo sperare che questo nuovo sistema fornirà un alto livello di protezione dell'ambiente e della salute umana, di cui tutti noi abbiamo diritto. Se questa nuova legislazione sarà effettiva, comunque è di vitale importanza che i governi europei agiscano nella prevenzione dell'uso dei

composti pericolosi nei beni di consumo, mediante la loro sostituzione con alternative meno, e preferibilmente non, pericolose. I risultati di questo studio forniscono un’ulteriore evidenza che la sostituzione è l'unica via per la salvaguardia degli ambienti domestici dai composti chimici.

Bibliografia

Adgate, J.L., Rhoads, G.G. & Lioy, P.J. (1998) The use of isotope ratios to apportion sources of lead in Jersey City, NJ, house dust wipe samples. The Science of the Total Environment 221: 171-180

Bergman, Å., Ostman, C., Nyborn, R., Sjodin, A., Carlsson, H., Nilsson, U. & Wachtmeister, C.A. (1997) Flame retardants and plasticisers on particulates in the modern computerized indoor environment. Organohalogen Compounds 33: 414-419

Butte, W. & Heinzow, B. (2002) Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. Reviews in Environmental Contamination and Toxicology 175: 1-46

Curl, C.L., Fenske, R.A., Kissel, J.C., Shirai, J.H., Moate, T.F., Griffith, W., Coronado, G. & Thompson, B. (2002) Evaluation of take-home organophosphorus pesticide exposure among agricultural workers and their children. Environmental Health Perspectives 110(12): A787-A792

EC (2001) Commission White Paper: Strategy for a future Chemicals Policy (COM(2001) 88 final), Commission of the European Communities, Brussels, 27.2.2001: 32 pp.

Edwards, R.D., Yurkow, E.J. & Lioy, P.J. (1998) Seasonal deposition of housedusts onto household surfaces. The Science of the Total Environment 224: 69-80

Greenpeace (2003) Safer Chemicals within REACH: using the substitution principle to drive green chemistry. Report prepared by Clean Production Action for the Greenpeace Environmental Trust, October 2003: 48pp.

Gurunathan, S., Robson, M., Freeman, N., Buckley, B., Roy, A., Meyer, R., Bukowski, J. & Lioy, P.J. (1998) Accumulation of chlorpyrifos on residential surfaces and toys accessible to children. Environmental Health Perspectives 106 (1): 9-16

Ingerowski, G., Friedle, A. & Thumulla, J. (2001) Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid trimesters in the indoor environment – an inter-laboratory exposure study. Indoor Air – International Journal of Indoor Air Quality and Climate 11(3): 145-149

Irvine, K.N. & Loganathan, G.G. (1998) Localized enrichment of PCB levels in street dust due to redistribution by wind. Water Air and Soil Pollution 105(3-4): 605-615

Lagesson, H.V., Nilsson, A. & Tagesson, C. (2000) Qualitative determination of compounds adsorbed on indoor dust particles using GC-UV and GC-MS after thermal desorption. Chromatographia 52(9-10): 621-630

Leonards, P.E.G., Santillo, D., Brigden, K., van der Ween, I., Hesselingen, J.v., de Boer, J. & Johnston, P. (2001) Brominated flame retardants in office dust samples. In: Asplund, L.; Bergman, Å.; de Wit, C., *et al.* eds. Proceedings of the Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, BFR 2001, Stockholm, May 14-16 2001: 299-302

Lewis, R.G., Fortmann, R.C. & Camann, D.E. (1994) Evaluation of methods for monitoring the potential exposure of small children to pesticides in the residential environment. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 26: 37-46

Meyer, I., Heinrich, J. & Lippold, U. (1999) Factors affecting lead and cadmium levels in house dust in industrial areas of eastern Germany. The Science of the Total Environment 234: 25-36

OSPAR (1998) OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34

Peters, R.J.B. (2003) Hazardous Chemicals in Consumer Products, TNO (Nederlands Organisation for Applied Scientific Research) Report Number 52003227, prepared for Greenpeace, September 2003: 28pp.

Rudel, R.A., Brody, J.G., Spengler, J.C., Vallarino, J., Geno, P.W., Sun, G. & Yau, A. (2001) Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples. Journal of the Air & Waste Management Association 51(4): 499-513

Santillo, D., Johnston, P. & Brigden, K. (2001) The presence of brominated flame retardants and organotin compounds in dusts collected from Parliament buildings from eight countries. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 03/2001, March 2001: 24 pp.

Santillo, D., Labunska, I., Davidson, H., Johnston, P., Strutt, M. & Knowles, O. (2003) Consuming chemicals: hazardous chemicals in housedust as an indicator of chemical exposure in the home. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 02/2003, May 2003: 71 pp.

Sjödin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjolin, S., Bergman, Å. & Ostman, C. (2001) Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. Environmental Science and Technology 35(3): 448-454

Tong, S.T.Y. & Lam, K.C. (2000) Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong. The Science of the Total Environment 256: 115-123

Vojta, P.J., Friedman, W., Marker, D.A., Clickner, R., Rogers, J.W., Viet, S.M., Muilenberg, M.L., Thorne, P.S., Arbes, S.J. & Zeldin, D.C. (2002) First national survey of lead and allergens in housing: Survey design and methods for the allergen and endotoxin components. Environmental Health Perspectives 110 (5): 527-532

Wilson, N.K., Chuang, J.C. & Lyu, C. (2001) Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 11(6): 449-458

Yiin, L.M., Rhoads, G.G. & Lioy, P.J. (2000) Seasonal influences on childhood lead exposure. Environmental Health Perspectives 108 (2): 177-182

Allegato 1A: risultati dettagliati dei composti target in campioni individuali e raggruppati

Abbreviazioni

- *Ftalati*: DMP - di-metilftalato, DEP - di-etilftalato, DPP – di-propilftalato, DiBP - di-isobutilftalato, DnBP - di-n-butilftalato, BBP – butilbenzilftalato, DEHP - di-2-etilesilftalato, DiNP - di-isononilftalato, DiDP - di- isodecilftalato.
- *Alchilfenoli*: 4TMBP - 4-(1,1,3,3-terz-metilbutil)fenolo, 4OP – 4-n-octilfenolo, 4NP - 4- nonilfenolo.
- *Ritardanti di fiamma bromurati*: BDE - difenileteri bromurati (tribromo- to decabromo-), HBCD – esabromociclododecano, TBBP-A – tetrabromobisfenolo-A.
- *Composti organostannici*: MBT – monobutilstagno, DBT – dibutilstagno, TBT – tributilstagno, TeBT – tetrabutilstagno, MOT – monooctilstagno, DOT – dioctilstagno, TCHT – tricicloesilstagno, TPT – trifenilstagno.

NB: * - indica l'interferenza della co-eluzione, che ha impedito la quantificazione di BDE-153 e TBBP-A

Ftalati – analisi dei singoli campioni

Paese: Germania

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
		DMP	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03001	**Hamburg**	2.34	13.4	358.1	44.1	4.4	546.8	249.7	67.7	**1286.6**
HD03002	**Regensberg**	1.42	12.9	27.9	1510.9	218.4	1306.5	89.7	<0.1	**3167.7**
HD03003	**Leipzig**	2.83	1.86	30.8	308.8	82.2	695.7	115.5	<0.1	**1237.6**
HD03004	**Berlin**	<0.1	7.48	82.6	22.3	13.4	995.7	<0.1	<0.1	**1121.4**
HD03005		<0.1	367.7	36.5	33.4	110.8	1586.1	112.7	<0.1	**2247.2**
Germania: valore medio (average)		1.32	80.7	107.1	383.9	85.8	1026.2	113.5	13.5	**1812.1**
Germania: valore mediano		1.42	12.9	36.5	44.1	82.2	995.7	112.7	<0.1	**1286.6**
Germania: valore minimo		<0.1	1.86	27.9	22.3	4.4	546.8	<0.1	<0.1	**1121.4**
Germania: valore massimo		2.83	367.7	358.1	1510.9	218.4	1586.1	249.7	67.7	**3167.7**

Ftalati – analisi dei singoli campioni

Paese: Spagna

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Madrid		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03006		<0.1	7.88	336.7	78.8	8.3	370.1	<0.1	<0.1	**801.8**
HD03007		<0.1	13.2	201.0	144.8	11.1	583.8	289.3	<0.1	**1243.3**
HD03008		<0.1	5.13	409.1	149.1	4.5	286.4	<0.1	<0.1	**854.3**
HD03009		<0.1	3.41	197.9	201.6	3.5	293.2	<0.1	51.0	**750.6**
HD03010		0.70	40.6	179.5	80.8	5.3	785.9	58.0	<0.1	**1150.7**
Spagna: valore medio (average)		0.14	14.0	264.8	131.0	6.55	463.9	69.5	10.2	**960.1**
Spagna: valore mediano		<0.1	7.88	201.0	144.8	5.31	370.1	<0.1	<0.1	**854.3**
Granada										
HD03011		<0.1	4.92	257.1	81.7	4.1	267.4	<0.1	<0.1	**615.2**
HD03012		<0.1	1.09	174.4	72.3	<0.1	159.7	<0.1	<0.1	**407.4**
HD03013		<0.1	2.95	137.8	76.6	2.0	211.6	<0.1	<0.1	**431.0**
HD03014		<0.1	1.87	173.9	64.0	1.9	112.6	<0.1	<0.1	**354.2**
HD03015		<0.1	13.0	121.7	52.8	0.8	137.0	<0.1	<0.1	**325.2**
HD03016		<0.1	5.30	200.3	99.3	153.4	1917	112.8	72.2	**2560**
Spagna: valore medio (average)		<0.1	4.85	177.5	74.4	32.4	467.6	18.8	12.0	**782.3**
Spagna: valore mediano		<0.1	3.94	174.1	74.4	2.00	185.6	<0.1	<0.1	**419.2**

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Valencia		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03017		<0.1	1.54	142.4	62.2	1.8	1064	<0.1	<0.1	**1273**
HD03018		<0.1	5.37	127.9	70.2	9.1	315.0	<0.1	<0.1	**527.6**
HD03019		<0.1	2.58	189.7	90.6	2.4	272.4	<0.1	6.03	**563.8**
HD03020		<0.1	4.40	131.8	64.6	10.9	189.8	<0.1	<0.1	**401.4**
HD03021		<0.1	64.6	76.7	53.9	7.3	319.4	83.7	<0.1	**605.7**
HD03022		<0.1	34.9	113.0	60.6	6.6	507.0	<0.1	<0.1	**722.1**
Valencia: valore medio (average)		<0.1	18.9	130.3	67.0	6.36	444.7	14.0	1.01	**682.2**
Valencia: valore mediano		<0.1	4.89	129.8	63.4	6.94	317.2	<0.1	<0.1	**584.7**
Asturias/Leon										
HD03023		<0.1	9.52	140.7	80.1	2.9	358.3	<0.1	98.8	**690.3**
HD03024		<0.1	6.57	82.2	135.5	9.7	2151	231.3	27.2	**2644**
HD03025		0.92	5.82	155.4	131.7	4.2	818.2	<0.1	39.3	**1156**
HD03026		<0.1	3.67	66.1	48.6	4.1	169.0	<0.1	<0.1	**291.4**
HD03027		<0.1	16.2	107.1	96.0	5.4	407.0	717.0	<0.1	**1349**
Asturias: valore medio (average)		0.18	8.35	110.3	98.4	5.27	780.7	189.7	33.1	**1226**
Asturias valore mediano		<0.1	6.57	107.1	96.0	4.20	407.0	<0.1	27.2	**1156**

Ftalati – analisi dei singoli campioni

Paese: Francia

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Lille		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03043		<0.1	2.23	126.7	64.2	16.4	298.2	<0.1	<0.1	**507.8**
HD03045		<0.1	9.53	64.8	66.1	11.2	456.2	18.0	<0.1	**626.0**
HD03047		<0.1	<0.1	65.8	51.3	5.50	372.5	213.2	62.2	**770.5**
HD03049		<0.1	13.0	125.2	55.3	734.3	2639	186.6	104.7	**3858**
HD03050		<0.1	3.81	201.5	102.7	10.4	266.8	<0.1	<0.1	**585.2**
Lille: valore medio (average)		<0.1	5.71	116.8	67.9	155.6	806.6	83.6	33.4	**1270**
Lille: valore mediano		<0.1	3.81	125.2	64.2	11.2	372.5	18.0	<0.1	**626.0**
Toulouse										
HD03052		<0.1	10.0	67.8	27.9	9.33	941.4	301.8	115.3	**1474**
HD03053		<0.1	12.6	106.1	18.4	4.27	246.0	<0.1	<0.1	**387.5**
HD03054		<0.1	2.73	118.8	120.6	48.6	427.5	155.6	85.0	**958.8**
HD03055		<0.1	2.69	139.6	72.6	315.9	2172	<0.1	<0.1	**2702**
HD03061		<0.1	32.9	112.2	99.7	48.4	1065.1	183.9	<0.1	**1542**
Toulouse: valore medio (average)		<0.1	12.2	108.9	67.8	85.3	970.3	128.3	40.1	**1413**
Toulouse: valore mediano		<0.1	10.0	112.2	72.6	48.4	941.4	155.6	<0.1	**1474**

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Lyon		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03070		<0.1	6.87	136.5	35.1	28.2	1444	160.7	<0.1	**1812**
HD03071		<0.1	5.57	75.1	15.1	17.9	275.7	<0.1	<0.1	**389.4**
HD03075		<0.1	4.67	159.0	168.0	332.7	753.2	140.3	170.2	**1728**
HD03076		<0.1	15.2	40.6	29.7	6.65	155.4	<0.1	75.4	**322.9**
HD03077		<0.1	3.43	154.4	18.0	3.26	118.3	<0.1	<0.1	**297.4**
Lyon: valore medio (average)		<0.1	7.14	113.1	53.2	77.7	549.5	60.2	49.1	**910.0**
Lyon: valore mediano		<0.1	5.57	136.5	29.7	17.9	275.7	<0.1	<0.1	**389.4**
Nantes										
HD03081		<0.1	<0.1	16.7	11.6	<0.1	14.9	<0.1	<0.1	**43.2**
HD03082		<0.1	5.28	134.7	58.6	1006	2507	221.9	<0.1	**3933**
HD03084		<0.1	2.91	49.0	127.4	28.2	596.9	105.3	<0.1	**909.8**
HD03087		<0.1	7.10	165.4	37.9	18.1	504.6	136.9	<0.1	**870.0**
HD03088		<0.1	4.18	487.6	33.9	10.6	989.9	<0.1	<0.1	**1526**
Nantes: valore medio (average)		<0.1	3.90	170.7	53.9	212.6	923.0	92.8	<0.1	**1456**
Nantes: valore mediano		<0.1	4.18	134.7	37.9	18.1	596.9	105.3	<0.1	**909.7**

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Paris		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03091		<0.1	12.4	94.6	33.2	481.5	2750	<0.1	<0.1	**3371**
HD03093		<0.1	8.72	73.8	65.8	11.9	322.5	298.4	122.3	**903.4**
HD03095		<0.1	6.93	133.9	624.2	419.0	1792.7	197.3	<0.1	**3174**
HD03097		<0.1	6.91	86.1	104.7	23.8	332.0	115.3	118.7	**787.5**
HD03098		<0.1	14.4	68.7	43.9	200.1	356.2	<0.1	<0.1	**683.3**
Paris: valore medio (average)		<0.1	9.88	91.4	174.4	227.3	1111	122.2	48.2	**1784**
Paris valore mediano		<0.1	8.72	86.1	65.8	200.1	356.2	115.3	<0.1	**903.4**

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Campioni individuali		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03062	**SP01**	<0.1	5.30	151.7	119.2	3551	3289	<0.1	118.8	**7235**
HD03063	**SP02**	<0.1	4.89	220.5	168.9	45.8	159.1	<0.1	<0.1	**599.2**
HD03064	**SP03**	<0.1	49.4	88.8	44.4	161.2	1062	326.4	166.7	**1899**
HD03065	**SP04**	<0.1	19.7	250.3	27.4	370.7	343.1	466.2	83.4	**1561**
HD03058	**SP05**	<0.1	10.1	48.1	43.2	7.77	713.5	133.8	<0.1	**956.5**
HD03066	**SP06**	<0.1	3.47	127.3	144.7	28.3	2650	154.4	<0.1	**3109**

Ftalati – analisi dei singoli campioni

Paese: Italia

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Roma		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
HD03036		<0.1	6.78	138.3	45.2	308.4	933.4	180.0	380.0	**1992**
HD03037		1.50	11.4	370.7	42.8	14.9	366.8	<0.1	<0.1	**808.1**
HD03038		<0.1	1.92	180.1	46.8	9.0	314.2	<0.1	<0.1	**552.0**
HD03039		<0.1	23.6	158.2	25.3	89.2	467.0	531.7	<0.1	**1295**
HD03040		<0.1	4.31	257.6	22.8	23.6	434.3	<0.1	<0.1	**742.6**
Italia: valore medio (average)		0.30	9.60	221.0	36.6	89.0	503.1	142.3	76.0	**1078**
Italia: valore mediano		<0.1	6.78	180.1	42.8	23.6	434.3	<0.1	<0.1	**808.1**
Italia: valore minimo		<0.1	1.92	158.2	22.8	9.0	314.2	<0.1	<0.1	**552.0**
Italia: valore massimo		1.50	23.6	370.7	46.8	308.4	933.4	531.7	380.0	**1992**

Paese: Slovacchia

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli ftalati (ug/g polvere, parte per milione, ppm)								
Slovacchia		**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DnBP**	**BBP**	**DEHP**	**DiNP**	**DiDP**	**Totale**
Slovacchia I		<0.1	1.22	149.0	1028.6	5.4	2123.8	145.8	<0.1	**3454**
Slovacchia II		<0.1	4.84	137.0	599.8	3.8	1289.6	172.5	<0.1	**2208**

Alchilfenoli – analisi dei singoli campioni

Paese: Germania

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli alchilfenoli (ug/g polvere, parte per milione, ppm)			
		4TMBP	4OP	4NP	Totale
HD03001	Hamburg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03002	Regensberg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03003	Leipzig	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03004	Berlin	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03005		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Paese: Spagna

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli alchilfenoli (ug/g polvere, parte per milione, ppm)			
Madrid		4TMBP	4OP	4NP	Totale
HD03006		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03007		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03008		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03009		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03010		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Alchilfenoli – analisi dei singoli campioni

Paese: Spagna (continuo)

Granada					
HD03011		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03012		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03013		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03014		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03015		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03016		<0.1	4.49	<0.1	4.49
Valencia					
HD03017		<0.1	0.75	<0.1	0.75
HD03018		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03019		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03020		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03021		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03022		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Asturias/Leon					
HD03023		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03024		<0.1	0.68	<0.1	0.68
HD03025		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03026		<0.1	0.67	<0.1	0.67
HD03027		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Alchilfenoli – analisi dei singoli campioni

Paese: Francia

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli alchilfenoli (ug/g polvere, parte per milione, ppm)			
Lille		**4TMBP**	**4OP**	**4NP**	**Totale**
HD03043		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03045		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03047		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03049		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03050		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Toulouse					
HD03052		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03053		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03054		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03055		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03061		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Lyon					
HD03070		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03071		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03075		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03076		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03077		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Alchilfenoli – analisi dei singoli campioni

Paese: Francia (continuo)

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli alchilfenoli (ug/g polvere, parte per milione, ppm)			
Nantes		**4TMBP**	**4OP**	**4NP**	**Totale**
HD03081		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03082		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03084		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03087		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03088		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Paris					
HD03091		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03093		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03095		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03097		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03098		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Campioni individuali					
HD03062	**SP01**	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03063	**SP02**	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03064	**SP03**	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03065	**SP04**	<0.1	<0.1	3.35	3.35
HD03058	**SP05**	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD03066	**SP06**	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Alchilfenoli – analisi dei singoli campioni

Paese: Italia (Roma)

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli alchilfenoli (ug/g polvere, parte per milione, ppm)			
Italia (Roma)		**4TMBP**	**4OP**	**4NP**	**Totale**
HD30036		<0.1	<0.1	0.22	0.22
HD30037		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD30038		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD30039		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HD30040		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Paese: Slovacchia

Codice campione	Area di prelievo	Concentrazione degli alchilfenoli (ug/g polvere, parte per milione, ppm)			
Slovakia		**4TMBP**	**4OP**	**4NP**	**Totale**
Slovakia I	**Sud Ovest**	<0.1	<0.1	2.53	2.53
Slovakia II	**Nord Est**	<0.1	<0.1	1.27	1.27

Composti organici dello stagno – campioni individuali e raggruppati

Paese/regione	Concentrazione dei composti organostannici (ng/g polvere, parte per bilione, ppb)								
	MBT	**DBT**	**TBT**	**TeBT**	**MOT**	**DOT**	**TCHT**	**TPT**	**Totale**
Germania									
Single composite	1400	255	13.4	<1	270	17.9	<1	<1	**1956**
Spagna									
Madrid	563	273	7	<1	530	81.8	<1	<1	1455
Granada	449	67.7	5.31	<1	520	83.4	<1	<1	1125
Valencia	978	342	25.4	<1	577	35.7	<1	<1	1958
Asturias/Leon	699	132	32.3	<1	632	40.2	<1	<1	1536
Valore medio (average)	672	204	17.5	<1	565	60.3	<1	<1	1518
Valore mediano	631	202.5	16.2	<1	553.5	61	<1	<1	1495
Francia									
Lille	1290	149	49.8	<1	2550	1360	<1	<1	5399
Toulouse	6950	992	521	<1	322	21	<1	<1	8806
Lyon	1040	135	15.6	<1	141	<1	<1	<1	1332
Nantes	3800	1150	15.1	<1	10700	2490	<1	<1	18155
Paris	1910	292	11.6	<1	413	14.7	<1	<1	2641
HD03058 (SP05)	425	72.7	14.9	<1	136	7.9	<1	<1	657
HD03062 (SP01)	610	151	12.8	<1	140	14.2	<1	<1	928
HD03064 (SP03)	1310	49.8	3.1	<1	452	12.1	<1	<1	1827
Valore medio (average)	2167	373.9	80.5	<1	1857	490	<1	<1	4968
Valore mediano	1300	150	15	<1	367.5	14.5	<1	<1	2234
Italia (Roma)									
Single composite	917	317	11.6	<1	481	63.4	<1	<1	**1790**

Ritardanti di fiamma a base di bromo – campioni individuali e raggruppati

Paese/regione	Concentrazione di congeneri di difenil bromurati (ng/g polvere, parti per bilione, ppb)																
	Tri-	Tetra-						Penta-				Esa-			Hepta-		Deca-
	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	119	138	153*	154	183	190	209
Germania																	
Single composite	<0.3	31	<0.1	<0.3	15	<0.3	<0.3	2.4	37	8.0	<0.3	<0.5	*	4.5	1.8	<2.3	
Spagna																	
Madrid	0.7	13	0.4	0.9	12	<0.3	<0.3	<0.4	14	2.4	<0.3	<0.4	*	3.0	39	<2.1	
Granada	<0.1	16	0.4	0.6	3.5	<0.3	<0.3	1.1	21	4.1	<0.3	<0.5	*	1.8	3.3	<2.3	
Valencia	<0.3	13	<0.1	<0.3	4.8	<0.3	<0.3	1.1	16	3.3	<0.3	<0.4	*	1.5	4.8	<2.0	
Asturias/Leon	<0.3	11	0.1	<0.3	2.2	<0.3	<0.3	1.1	19	4.2	0.9	<0.4	*	1.8	1.7	<2.2	
Valore medio (average)	<0.3	13.3	0.23	0.38	5.63	<0.3	<0.3	0.83	17.5	3.5	<0.3	<0.4	*	1.7	12.2	<2.2	
Valore mediano	<0.3	13	0.25	0.3	4.15	<0.3	<0.3	1.1	17.5	3.7	<0.3	<0.4	*	.8	4.1	<2.2	
Francia																	
Lille	0.3	41	<0.1	0.4	42	<0.3	<0.3	2.4	48	10	<0.3	<0.4	*	3.4	3.5	<2.1	
Toulouse	0.3	73	0.3	0.5	16	<0.3	<0.3	4.3	78	17	0.7	<0.4	*	1.0	9.2	<2.2	
Lyon	<0.3	11	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	20	4.5	<0.3	<0.3	*	2.6	2.6	<0.3	
Nantes	0.1	32	0.3	<0.3	7.4	<0.3	<0.3	2.0	37	7.9	<0.3	<0.5	*	4.3	9.8	<2.4	
Paris	0.2	13	0.2	<0.3	2.4	<0.3	<0.3	0.9	16	3.7	<0.3	<0.4	*	2.1	6.8	<2.1	
HD03058 (SP05)	4.8	260	3.7	7.3	<0.4	<0.3	<0.3	43	720	92	<0.3	11	*	64	4.1	<2.2	
HD03062 (SP01)	<0.3	7.3	<0.1	<0.3	12	<0.3	<0.3	<0.4	7.5	1.4	<0.3	<0.5	*	1.1	44	<2.3	
HD03064 (SP03)	1.9	16	2.3	1.2	<0.5	<0.3	<0.3	<0.4	15	2.6	<0.3	<0.5	*	2.8	29	<2.4	
Valore medio (average)	0.95	56.7	0.85	1.18	9.98	<0.3	<0.3	7.23	117.7	17.4	<0.3	1.38	*	11.5	13.6	<2.2	
Valore mediano	0.25	24	0.25	<0.3	4.9	<0.3	<0.3	0.9	28.5	6.2	<0.3	<0.4	*	2.8	8.0	<2.2	
Italia (Roma)																	
Single composite	<0.3	23	<0.1	<0.3	29	<0.3	<0.3	1.9	36	6.5	<0.3	2.3	*	6.5	62	<2.5	

Ritardanti di fiamma a base di bromo – campioni individuali e raggruppati (continuo)

Paese/regione	Concentrazione di ritardanti di fiamma bromurati addizionali (ng/g, ppb)							
	Bifenili bromurati (PBBs)					HBCD	TBBP-A	methyl-TBBP-A
	BB-15	BB-49	BB-52	BB-101	BB-209			
Germania								
Single composite	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	1200	*	<0.1
Spagna								
Madrid	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	850	*	<0.1
Granada	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	190	*	<0.1
Valencia	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	250	*	<0.1
Asturias/Leon	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	200	*	<0.1
Valore medio (average)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	373	*	<0.1
Valore mediano	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	225	*	<0.1
Francia								
Lille	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	1600	*	<0.1
Toulouse	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	830	*	<0.1
Lyon	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	470	*	<0.3
Nantes	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	660	*	<0.2
Paris	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	240	*	<0.1
HD03058 (SP05)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	77	*	<0.1
HD03062 (SP01)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	500	*	<0.1
HD03064 (SP03)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	160	*	<0.2
Valore medio (average)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	567	*	<0.1
Valore mediano	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	485	*	<0.1
Italia (Roma)								
Single composite	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<3	250	*	<0.2

* - co-elution interference prevented quantitation of BDE-153 and TBBP-A

Paraffine clorurate a catena corta (SCCP) – analisi di campioni individuali e raggruppati

Paese/regione	**Concentrazione delle SCCP (ug/g polvere, parte per milione, ppm)**
Germania	
Single composite	48
Spagna	
Madrid	41
Granada	22
Valencia	28
Asturia/Leon	17
Valore medio (average)	*27*
Valore mediano	*25*
Francia	
Lille	30
Toulouse	35
Lyon	95
Nantes	49
Paris	43
HD03058 (SP05)	52
HD03062 (SP01)	48
HD03064 (SP03)	41
Valore medio (average)	*49*
Valore mediano	*45*
Italia (Roma)	
Single composite	34
Slovacchia	
Slovacchia I (composite)	24
Slovacchia II (composite)	66

Allegato 2: Uso, distribuzione, rischio e regolamentazione di cinque gruppi chiave d’inquinanti chimici oggetto d’indagine.

Alchilfenoli e loro derivati (AP, APE)

Gli alchilfenoli (AP) sono sostanze chimiche non alogenate usate quasi esclusivamente per produrre gli alchilfenoli etossilati (APE), un gruppo di tensioattivi non ionici. Gli APE più comunemente impiegati sono i nonilfenoli etossilati (NPE) e, in misura minore, gli ottilfenoli etossilati (OPE). Una volta rilasciati nell'ambiente, gli alchilfenoli etossilati possono essere nuovamente degradati in alchilfenoli, che sono persistenti, bioaccumulabili e tossici per gli organismi acquatici.

Applicazioni

I nonilfenoli etossilati sono stati utilizzati come agenti tensioattivi, emulsificatori, disperdenti e imbibenti in varie applicazioni industriali e nei prodotti di consumo. Delle 77.000 tonnellate utilizzate in Europa occidentale nel 1997, gran parte (quasi il 30%) era impiegata nei detergenti ad uso industriale e domestico, anche se significative quantità erano anche utilizzate come emulsificatori (11%), prodotti nell'industria tessile (10%) e del cuoio (7%), ingredienti di pesticidi ed altri prodotti agricoli (6%) e di vernici ad acqua (OSPAR 2001). Inoltre, si segnala che una porzione rilevante di queste sostanze (16%, vale a dire oltre 12.000 tonnellate) sia stata impiegata in "mercati di nicchia" (come ingredienti nei cosmetici, negli shampoo ed in altri prodotti per la cura personale) ed in altre applicazioni di cui non si conosce con certezza la destinazione finale (forse colle e sigillanti). Si riscontra inoltre l'uso dei derivati degli NP come antiossidanti in alcuni tipi di plastica (Guenther et al. 2002).

Per quanto riguarda gli ottilfenoli etossilati, nonostante siano disponibili un minor numero di dati affidabili, sembra che siano utilizzati in una gamma di applicazioni simile a quella dei nonilfenoli (OSPAR 2001). Per entrambi i gruppi, non sono ben documentati i cambiamenti che sono avvenuti negli ultimi cinque anni nell'uso di questi composti.

Distribuzione nell'ambiente

Sia gli APE che gli AP (in particolare il nonilfenolo ed i suoi derivati) sono distribuiti su larga scala nelle acque dolci e marine ed, in particolare nei sedimenti, dove questi composti persistenti tendono ad accumularsi. A causa del loro rilascio in acqua, gli alchilfenoli e gli alchilfenoli etossilati si riscontrano comunemente nei liquami, inclusi quelli usati per concimare i terreni. Gli studi condotti sulla concentrazione di questi composti nella fauna sono ancora molto limitati, anche se sono stati segnalati livelli significativi nei pesci e negli uccelli acquatici alla foce di fiumi che scorrono lungo zone di produzione e/o uso di APE. E' noto che il nonilfenolo e l'ottilfenolo (NP e OP) tendono ad accumularsi nei tessuti dei pesci e di altri organismi e a biomagnificare lungo la catena alimentare (OSPAR 2001).

Studi recenti hanno dimostrato la presenza diffusa di nonilfenoli in vari alimenti in Germania (Guenther et al. 2002), anche se rimangono da valutare appieno le eventuali conseguenze sull'uomo. La portata e le conseguenze del contatto diretto tramite l'uso di prodotti che contengono queste sostanze sono anch'essi poco documentati, anche se recentemente sono stati rilevati residui di nonil e ottilfenoli come contaminanti nella polvere domestica (Butte e Heinzow 2002).

Pericolosità

I rischi maggiori associati agli alchilfenoli etossilati derivano dalla loro degradazione parziale in etossilati a catena più corta e negli stessi alchilfenoli originari (cioè, NP e OP), entrambi tossici per gli organismi acquatici. La valutazione dei rischi condotta dall'Unione Europea sui nonilfenoli ha reso noto che l'uso attuale di NPE crea pericoli significativi per l'ambiente acquatico, per il terreno e per gli organismi più complessi, tramite avvelenamento secondario (cioè risultante dall'accumulo di NP lungo la catena alimentare, OSPAR 2001). Per quanto riguarda l'esposizione dell'uomo attraverso l'uso di prodotti di consumo, il Comitato Scientifico sulla Tossicità, Ecotossicità e Ambiente dell'UE (CSTEE 2001) ha concluso che:

"la grave mancanza di dati rilevati sulla produzione e l'uso di NP e dei suoi derivati rendono incerta la valutazione degli effetti dovuti alla esposizione professionale e a quella dei consumatori".

Il rischio più generale associato agli alchilfenoli (sia NP che OP) risiede senz'altro nella loro attività estrogenica, vale a dire la loro capacità di imitare gli ormoni estrogeni naturali. Questo può portare ad uno sviluppo sessuale alterato in alcuni organismi, di cui l'esempio più noto è la "femminizzazione" dei pesci (Jobling et al., 1995, 1996), un fattore che si ritiene abbia contribuito significativamente ai diffusi cambiamenti nello sviluppo sessuale e nella fertilità dei pesci nei fiumi del Regno Unito (Jobling et al. 2002). Atienzar et al. (2002) hanno recentemente descritto gli effetti diretti dell'NP sulla struttura e funzione del DNA nelle larve dei cirripedi (crostacei), un meccanismo che potrebbe essere responsabile per gli effetti di sconvolgimento ormonale rilevati in questi organismi.

I rischi per la salute umana rimangono poco chiari, anche se studi recenti hanno evidenziato pericoli che potrebbero direttamente interessare l'uomo. Ad esempio, Chitra et al. (2002) descrivono effetti sulla funzione spermatica nei mammiferi, mentre recentemente sono anche stati riscontrati danni al DNA nei linfociti umani (Harreus et al. 2002).

Controlli esistenti

Nel 1998, la riunione ministeriale dell'OSPAR[2] ha approvato l'obiettivo di fermare gli scarichi, le emissioni e le fuoriuscite di tutte le sostanze pericolose nell'ambiente marino entro il 2020 (cioè, "nell'arco di una generazione") ed ha inserito i nonilfenolo e i nonilfenoli etossilati nella prima lista di sostanze chimiche verso cui è necessaria un'azione prioritaria per il raggiungimento di quest'obiettivo (OSPAR 1998). Da allora, l'NP è classificato come "sostanza pericolosa prioritaria" ai sensi della
Direttiva quadro della Unione Europea in materia di acque, che prevede che gli stati membri adottino provvedimenti per la cessazione del rilascio in acqua di tali sostanze entro 20 anni (UE 2001).

---

[2] La Convenzione OSPAR relativa alla protezione dell'ambiente marino del Nord Est Atlantico siglata dalla Conferenza Ministeriale delle Commissioni di Oslo e Parigi nel 1992 ed entrata in vigore nel 1998. Fra le sostanze tossiche identificate troviamo paraffine clorurate a catena corta, composti organici dello stagno, ftalati quali DBP e DEHP, alchilfenoli, ritardanti di fiamma bromurati.

Rimane all’esame la decisione se classificare l’ottilfenolo e i composti etossilati (OP/OPE) come sostanze prioritarie ai sensi della Direttiva.

Tuttavia, i rischi ambientali ampiamente riconosciuti degli AP/APE hanno già condotto ad alcune limitazioni del loro uso. Va menzionata, in particolare, nel contesto europeo, la Raccomandazione approvata dalla Commissione di Parigi (oggi facente parte della Commissione OSPAR) nel 1992, in cui si richiedeva l’eliminazione graduale di queste sostanze dai detergenti ad uso domestico entro il 1995 e dai detergenti industriali entro l’anno 2000 (PARCOM 1992). Tuttavia, non è chiaro se tale provvedimento sia stato efficace.

Come menzionato, la valutazione dei rischi condotta sulla base del sistema UE ha concluso che, per quanto riguarda l’NP, è necessario ridurre ulteriormente i pericoli in alcuni settori, anche se le proposte per le limitazioni sulla commercializzazione e sull’impiego dell’NP e dei suoi derivati rimangono ancora all’esame. Nello stesso tempo, pochissime informazioni sono disponibili sull’uso attuale degli alchilfenoli e dei loro derivati nei prodotti di consumo e, di conseguenza, sulla esposizione diretta dell’uomo a tali composti.

Adeoya-Osiguwa, S.A., Markoulaki, S., Pocock, V., Milligan, S.R. & Fraser, L.R. (2003) 17-beta-estradiol and environmental estrogens significantly effect mammalian sperm function. Human Reproduction 18(1): 100-107

Atienzar, F.A., Billinghurst, Z. & Depledge, M.H. (2002) 4-n-nonylphenol and 17-betaestradiol may induce common DNA effects in developing barnacle larvae. Environmental Pollution 120(3) 735-738

Butte, W. & Heinzow, B. (2002) Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. Reviews in Environmental Contamination and Toxicology 175: 1-46

Chitra, K.C., Latchoumycandane, C. & Mathur, P.P. (2002) Effect of nonylphenol on the antioxidant system in epididymal sperm of rats. Archives of Toxicology 76(9): 545-551

CSTEE (2001) EC Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, Opinion on the results of the Risk Assessment of: 4-NONYLPHENOL (Branched) AND NONYLPHENOL - Report version (Human Health effects) : November 2000. Opinion expressed at the 22nd CSTEE plenary meeting, Brussels, 6/7 March 2001: http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out91_en.html

EU (2001) Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, Official Journal L 249 , 17/09/2002: 27-30

Guenther, K., Heinke, V., Thiele, B., Kleist, E., Prast, H. & Raecker, T. (2002) Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food. Environmental Science and Technology 36(8): 1676-1680

Harreus, U.A., Wallner, B.C., Kastenbauer, E.R. & Kleinsasser, N.H. (2002) Genotoxicity and cytotoxicity of 4-nonylphenol ethoxylate on lymphocytes as assessed by the COMET assay. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 82(6): 395-401

Jobling, S., Coey, S., Whitmore, J.G., Kime, D.E., van Look, K.J.W., McAllister, B.G., Beresford, N., Henshaw, A.C., Brighty, G., Tyler, C.R. & Sumpter, J.P. (2002) Wild intersex roach (Rutilus rutilus) have reduced fertility. Biology of Reproduction 67(2): 515-524

Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M.G. & Sumpter, J.P. (1995) A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. Environmental Health Perspectives 103(6): 582-587

Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J.A., Matthiessen, P. & Sumpter, J.P. (1996) Inhibition of testicular growth in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. Environmental Toxicology and Chemistry 15(2): 194-202OSPAR (1998) OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34

OSPAR (2001) Nonylphenol/nonylphenolethoxylates, OSPAR Priority Subtances Series, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR Commission, London, ISBN 0-946956-79-0: 18 pp.

PARCOM (1992) PARCOM Recommendation 92/8 on nonylphenolethoxylates, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR Commission, London: 1 p.

Ritardanti di fiamma bromurati

Il gruppo dei ritardanti di fiamma a base di bromo comprende diversi composti organobromurati utilizzati per impedire la combustione e/o per ritardare la diffusione delle fiamme in diversi tipi di plastica, prodotti tessili ed altri materiali. Nonostante si segnalino oltre 70 composti bromurati impiegati come ritardanti di fiamma (Lassen et al. 1999), sono tre i gruppi chimici impiegati più comunemente: i difenileteri polibromurati (PBDE), l'esabromociclododecano (HBCD) ed i bisfenoli bromurati (in particolare il tetrabromobisfenolo-A, TBBP-A).

Applicazioni

I ritardanti di fiamma bromurati vengono impiegati in una grande varietà di prodotti industriali e di consumo, inclusi gli elettrodomestici, gli strumenti elettronici, i veicoli, gli impianti d'illuminazione e di cablaggio, i prodotti tessili (inclusi i tappeti ed altri arredi), i materiali da imballaggio e gli isolanti (in particolare il polistirolo) (Lassen et al. 1999). I PBDE e l'HBCD vengono usati come additivi, mentre il TBBP-A, salvo alcuni impieghi, viene più comunemente usato come reagente, data la sua maggiore capacità di legare con i polimeri in cui viene incorporato.

Nell'Unione Europea sono in uso tre tipi di difeniletere polibromurati: il penta-BDE, l'otta-BDE e il deca-BDE (con cinque, otto e dieci atomi di bromo). L'uso stimato di questi additivi a livello europeo è rispettivamente di 210 tonnellate, 450 tonnellate e 7500 tonnellate (OSPAR 2001), laddove il composto con dieci atomi di bromo (noto anche come BDE-209) è di gran lunga il più impiegato, sia in termini quantitativi che per la varietà di usi. Nello stesso anno, l'utilizzo dell'HBCD nell'UE era stimato in 9.200 tonnellate, di cui circa l'85% nei pannelli rigidi di polistirolo, impiegati come materiale isolante (OSPAR 2001). La produzione di TBBP-A è in aumento a livello mondiale: all'interno dell'Unione, le quantità in uso stimate per il 1999 ammontavano a 13.800 tonnellate (BSEF 2000). Un altro gruppo, quello dei difenili polibromurati (PBB), non viene più prodotto in Europa, anche se indubbiamente ne rimangono quantità sostanziali contenute nei prodotti esistenti ed in quelli importati nonché nei rifiuti prodotti.

Distribuzione nell'ambiente

Gran parte dei ritardanti di fiamma bromurati sono composti chimici persistenti nell'ambiente e biodisponibili (in particolare il penta-BDE è altamente bioaccumulante), nel senso che si ritrovano nei tessuti degli animali e dell'uomo. Infatti, la loro produzione ha portato ad una ampia ed, in alcuni casi, crescente diffusione nell'ambiente.

Anche se le prime indicazioni della loro presenza nella fauna risalgono ai primi anni '80, la natura diffusa della contaminazione da difenileteri polibromurati è stata riconosciuta solo agli inizi degli anni '90 (Sellström et al. 1993, Jansson et al. 1993). Da allora, i PBDE sono stati rilevati in quasi tutti i comparti ambientali, inclusi i sedimenti (Allchin et al. 1999), nei pesci d'acqua dolce e marini (Asplund et al. 1999 a, b) e persino nelle balene degli oceani profondi e dell'Artico (de Boer et al. 1998, Stern e Ikonomou 2000). Per quanto riguarda gli altri ritardanti di fiamma bromurati in uso comune, i dati a disposizione sono piuttosto esigui, in

parte a causa di difficoltà analitiche. Studi recenti hanno comunque suggerito che la contaminazione da HBCD potrebbe essere anch'essa un fenomeno diffuso (Allchin e Morris 2002).

Ricerche condotte in Svezia, Spagna, Finlandia e Nord America hanno mostrato che i difenileteri polibromurati sono comuni inquinanti negli esseri umani (Linstrom et al. 1997, Meneses et al. 1999, Strandman et al. 1999, She et al. 2000). Negli ultimi vent'anni, è stato rilevato un aumento delle concentrazioni di PBDE nel latte materno e nel sangue umano (Meironyte et al. 1999, Thomsen et al. 2002) e ci sono evidenze di una tendenza all'incremento anche per il tetrabromobisfenolo-A. Per quanto riguarda il deca-BDE, il fatto che sia stato riscontrato nel siero umano dimostra la sua biodisponibilità, nonostante le molecole di grandi dimensioni di questo composto.

Sebbene la fonte primaria d'esposizione sia probabilmente l'alimentazione (in particolare per i PBDE con maggiore tendenza alla bioaccumulazione) è probabile che anche altre fonti risultino significative, come il contatto diretto con i prodotti trattati con ritardanti di fiamma. La presenza di PBDE, HBCD e TBBP-A è stata rilevata nell'aria negli ambienti chiusi e/o nella polvere nei luoghi di lavoro (Sjödin et al. 2001, Jakobsson et al. 2002) ed, entro certi limiti, è possibile riscontrare una correlazione fra le concentrazioni nel sangue di queste sostanze ed il contatto con i computer all'interno dell'ufficio (Hagmar 2000). In un precedente studio di Greenpeace, sui livelli di contaminanti rilevati nelle polveri di edifici del Parlamento in vari paesi europei, è stato documentata la presenza di PBDE, HBCD e TBBP-A, dove le concentrazioni più alte erano generalmente quelle di deca-BDE e HBCD (fino a numerose parti per milione, Leonards et al. 2001).

Pericolosità

Come notato in precedenza, i ritardanti di fiamma bromurati sono composti chimici generalmente persistenti, tutti sono biodisponibili mentre alcuni sono altamente bioaccumulativi. Nonostante si stia gradualmente facendo luce sulla loro tossicità, ad oggi non esistono studi esaurienti sul loro impatto a lungo termine e a concentrazioni basse.

Anche se la loro tossicità acuta è considerata bassa, è stato dimostrato che l'esposizione cronica (particolarmente in utero) interferisce con lo sviluppo del cervello e dello scheletro nei ratti (Eriksson et al. 1999), il che a sua volta potrebbe causare danni permanenti al sistema neurologico (Eriksson et al. 2001). Alcuni metaboliti comuni dei PBDE, nonché del TBBP-A, sono ritenuti in grado di interferire con il legame degli ormoni della tiroide (Meerts et al. 1998, 2001), aumentando il potenziale degli effetti sulla crescita e sullo sviluppo. Helleday et al. (1999) riferiscono di effetti genotossici dei PBDE e dell'HBCD nei mammiferi.

Indipendentemente dalla forma chimica del ritardante di fiamma bromurato usato, l'incenerimento dei rifiuti contenenti questi composti contribuisce alla formazione di diossine e furani bromurati, che manifestano livelli di tossicità simili a quelli dei loro equivalenti clorurati (IPCS 1998).

Controlli esistenti

I rischi per l'ambiente e per la salute umana dei ritardanti di fiamma a base di bromo sono riconosciuti da qualche tempo. Nel 1998, la riunione ministeriale dell'OSPAR ha approvato

l’obiettivo di fermare gli scarichi, le emissioni e le fuoriuscite di tutte le sostanze pericolose nell’ambiente marino entro il 2020 (cioè, “nell’arco di una generazione”) ed ha inserito il gruppo dei ritardanti di fiamma bromurati nella prima lista di sostanze chimiche verso cui è necessaria un’azione prioritaria per il raggiungimento di quest’obiettivo (OSPAR 1998). In seguito l’OSPAR ha preso in esame le opportunità d’azione verso i PBDE e gli HBCD, ma rimane in attesa dei risultati sulle valutazioni prima di sviluppare provvedimenti specifici all’interno dell’Unione Europea (OSPAR 2001). Le indagini OSPAR sul TBBP-A sono tuttora in corso.

Come parte del Programma europeo sulle sostanze chimiche, sono state completate le valutazioni di rischio per quanto riguarda due dei tre difenileteri polibromurati più comuni, i composti con cinque e otto atomi di bromo (vedi EC 2001), e sono stati approvati divieti a livello europeo sulla commercializzazione e sull’uso di entrambi i composti (UE 2003). Anche se sussistono lacune sostanziali nei dati disponibili, che dovranno essere colmate prima di poter completare la valutazione per il deca-BDE, gli stati europei hanno tuttavia concordato la necessità di adottare e sviluppare provvedimenti che riducano i rischi dovuti a queste sostanze (EC 2002 a).

Già prima delle conclusioni del processo di valutazione dei rischi, l’eliminazione graduale dei PBDE dagli apparecchi elettrici ed elettronici entro il 2006 era già stata approvata in base alla Direttiva sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche/Limitazione dell’uso di sostanze pericolose (WEEE/ROHS) (CE 2002b), entrata in vigore quest’anno. La presenza d’apparecchiature vecchie, tuttavia, costituirà un problema in fase di smaltimento dei rifiuti, per un lungo periodo a venire.

Dato il suo alto tasso di persistenza e la sua tendenza alla bioaccumulazione, è stata proposta la classificazione del penta-BDE come “sostanza pericolosa prioritaria", ai sensi della Direttiva quadro in materia di acque (UE 2001), anche se la proposta rimane tuttora all’esame. Nello stesso tempo, date le riconosciute proprietà del penta-BDE simili a quelle dei POP (inquinanti organici persistenti), è stato preso in considerazione l’ipotesi (Peltola e Yla-Mononen 2001) di includere questo composto nella lista dei POP, che sono soggetti alla Convenzione di Stoccolma del 2001, sviluppata sotto gli auspici dell’UNEP (REF).

A livello nazionale, la Svezia propone da molti anni l’eliminazione graduale dei ritardanti di fiamma bromurati da tutte le applicazioni (KEMI 1999), mentre il governo norvegese ha di recente adottato un piano d’azione per affrontare il problema legato a questi composti, che include proposte per il divieto di penta-, otta- e deca-BDE ed il monitoraggio attento di HBCD e TBBP-A (SFT 2003). Tuttavia, anche quando i divieti a livello nazionale e/o regionale saranno entrati in vigore, un notevole ammontare di questi composti sarà ancora presente nei vecchi prodotti in uso e/o nel flusso di rifiuti.

Allchin, C. & Morris, S. (2002) The determination and occurrence of three groups of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane) in samples of aquatic origin from the UK. In: Readman, J.; Worsfold, P., eds. Proceedings of ISEAC 32, International Symposium on the Environment and Analytical Chemistry, Plymouth, 17-20 June 2002: 15

Allchin, C.R., Law, R.J. & Morris, S. (1999) Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. Environmental Pollution 105: 197-207

Asplund, L., Athanasiadou, M., Sjödin, A., Bergman, Å. & Borjeson, H. (1999b) Organohalogen substances in muscle, egg and blood from healthy Baltic salmon *(Salmo salar)* and Baltic salmon that produced offspring with the M74 syndrome. Ambio 28(1): 67-76

Asplund, L., Hornung, M., Peterson, R.E, Turesson, K. & Bergman, Å. (1999a) Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish from the Great Lakes and Baltic Sea. Organohalogen Compounds 40:351-354

BSEF (2000) An introduction to brominated flame retardants, Bromine Science and Environment Forum, Brussels, July 2000: 29 pp. http://www.ebfrip.org/download / weeeqa.pdf

de Boer, J., Wester P.G., Klamer H.J.C., Lewis, W.E. & Boon J.P. (1998) Do flame retardants threaten ocean life? Nature 394 (2 July): 28-29

EC (2001) European Union Risk Assessment Report, diphenyl ether, pentabromo derivative ether, 1st Priority List, Volume 5, EUR 19730 EN: 293 pp.

EC (2002a) European Union Risk Assessment Report, bis(pentabromophenyl) ether, 1st Priority List, Volume 17, EUR 20402 EN: 294 pp.

EC (2002b) European Community Common Position (EC) No 19/2002 of 4 December 2001 adopted by the Council, acting in accordance with the procedure referred to in Article 251 of the Treaty establishing the European Community, with a view to adopting a Directive of the European Parliament and of the Council on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). Official Journal of the European Communities, 2002 /C 90/E, Vol. 45: 12-18

Eriksson, P., Viberg, H., Ankarberg, E., Jakobsson, E., Örn, U. & Fredriksson, A. (2001) Polybrominated diphenylethers (PBDEs): a novel class of environmental neurotoxicants in our environment. In: Asplund, L.; Bergman, Å.; de Wit, C., *et al.* eds. Proceedings of the Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, BFR 2001, Stockholm, May 14-16 2001: 71-73

Eriksson, P., Viberg, H., Jakobsson, E., Örn, U. & Fredriksson, A. (1999) PBDE, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether, causes permanent neurotoxic effects during a defined period of neonatal brain development. Organohalogen Compounds 40: 333-336

EU (2001) Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, Official Journal L 249 , 17/09/2002: 27-30

EU (2003) Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether), Official Journal L 42, 15.02.2003: 45-46

Hagmar, L., Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A. & Bergman, Å. (2000) Computer technicians are occupationally exposed to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A. Organohalogen Compounds 47: 202-205

Helleday, T., Tuominen, K.L., Bergman, Å. & Jenssen, D. (1999) Brominated flame retardants induce transgenic recombination in mammalian cells. Mutation Research – Genetic Toxicology and

Environmental Mutagenesis 439(2): 137-147
Ikonomou, M.G., Rayne, S. & Addison, R.F. (2002) Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. Environmental Science and Technology 36(9): 1886-1892

IPCS (1998) Polybrominated dibenzo-pdioxins and dibenzofurans, Environmental Health Criteria, No. 205, nternational Programme on Chemical Safety, UNEP/ILO/WHO, ISBN 92 4 157205 1: 303 pp.

Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A., Hagmar, L. & Bergman, Å. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians. Chemosphere 46(5): 709-716

Jansson, B., Andersson, R., Asplund, L., Litzen, K., Nylund, K., Sellström, U., Uvemo, U.-B., Wahlberg, C., Wideqvist, U., Odsjo, T. & Olsson, M. (1993) Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. Environmental Toxicology and Chemistry 12(7): 1163-1174

KEMI (1999) Phase-out pf PBDEs and PBBs: Report on a Governmental Commission, The Swedish National Chemicals Inspectorate, 15th March 1999: 34 pp.

Lassen, C., Lokke, S. & Hansen, L.I. (1999) Brominated Flame Retardants: substance flow analysis and substitution feasibility study. Danish Environmental Protection Agency Environmental Project No. 494, Copenhagen, ISBN 87-7909-415-5: 240 pp.

Leonards, P.E.G., Santillo, D., Brigden, K., van der Ween, I., Hesselingen, J.v., de Boer, J. & Johnston, P. (2001) Brominated flame retardants in office dust samples. In: Asplund, L.; Bergman, Å.; de Wit, C., et al. eds. Proceedings of the Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, BFR 2001, Stockholm, May 14-16 2001: 299-302

Lindstrom, G., van Bavel, B., Hardell, L. & Liljegren, G. (1997) Identification of the flame retardants polybrominated diphenyl ethers in adipose tissue from patients with non-Hodgkin's lymphoma in Sweden. Oncology Reports 4(5): 999-1000

Meerts, I.A.T.M., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, Å., Lemmen, J.G., van der Burg, B. & Brouwer, A. (2001) In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs and polybrominated bisphenol A compounds. Environmental Health Perspectives 109(4):399-407

Meerts, I.A.T.M., Marsh, G., van Leeuwen-Bol, I., Luijks, E.A.C., Jakobsson, E., Bergman, Å. & Brouwer, A. (1998). Interaction of polybrominated diphenyl ether metabolites (PBDE-OH) with human transthyretin in vitro. Organohalogen Compounds 37: 309-312

Meironyte, D., Noren, K. & Bergman, Å. (1999) Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A timerelated trend study, 1972-1997. Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A 58(6): 329-341

Meneses, M., Wingfors, H., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Lindstrom, G. & von Bavel, B. (1999) Polybrominated diphenyl ethers detected in human adipose tissue from Spain. Chemosphere 39(13): 2271-2278

OSPAR (1998) OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34

OSPAR (2001) Certain Brominated Flame Retardants– Polybrominated Diphenylethers, Polybrominated Biphenyls, Hexabromocyclododecane, OSPAR Priority Substances Series, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR Commission, London: 25pp.

Peltola, J. & Yla-Mononen, L. (2001) Pentabromodiphenyl ether as a global POP. TemaNord 2001:579, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, SBN 92-893-0690-4: 78 pp.

Sellström, U., Jansson, B., Kierkegaard, A.,de Wit, C., Odsjo, T. & Olsson, M. (1993)

Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. Chemosphere 26(9): 1703-1718

SFT (2003) Norwegian Pollution Control Authority Press Release, http://www.sft.no/english/news/dbafile8520.html.

She, J., Winkler, J., Visita, P., McKinney, M. & Petreas, M. (2000) Analysis of PBDEs in seal blubber and human breast adipose tissue samples. Organohalogen Compounds 47: 53-56

Sjödin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjolin, S., Bergman, Å. & Ostman, C. (2001) Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. Environmental Science and Technology 35(3): 448-454

Strandman, T., Koistinen, J., Kiviranta, H., Vuorinen, P.J., Tuomisto, J. & Vartiainen, T. (1999) Levels of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland. Organohalogen Compounds 40:355-358

Thomsen, C., Lundanes, E. & Becher, G. (2002) Brominated flame retardants in archived serum samples from Norway: A study on temporal trends and the role of age. Environmental Science and Technology 36(7): 1414-1418

UNEP (2001) United Nations Environment Programme, Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, NEP/POPS/CONF/4, 5 June 2001: 44 pp.

Composti organostannici

Gli organostannici sono composti organici che contengono almeno un legame fra carbonio e stagno. Di questi composti, quello di gran lunga più noto è il tributilstagno (TBT), impiegato su vasta scala nelle vernici antivegetative usate per le navi e le barche, che ha determinato però vari cambiamenti nello sviluppo sessuale delle lumache marine. Tuttavia, altri composti organostannici sono in uso comune, in particolare il monobutilstagno e il dibutilstagno (MBT, DBT), l'ottilstagno (MOT, DOT) e il trifenistagno (TPT).

Applicazioni

Come menzionato, il TBT viene utilizzato da vari anni come agente antivegetativo nelle vernici marine. Il suo uso per le barche di piccole dimensioni (<25m) è vietato in molti paesi da oltre 10 anni, a causa del suo impatto devastante sulle popolazioni di ostriche e di altri molluschi marini (Santillo et al. 2001 a). L'impiego di questo composto è tuttora permesso per le grandi imbarcazioni, nonostante sia prevista una sua graduale eliminazione (vedi sotto).

Anche se gran parte del tributilstagno viene utilizzato nelle vernici antivegetative, questo composto viene anche incluso come agente antimicotico in alcuni prodotti di consumo, inclusi tappeti, materiali tessili e pavimentazioni in PVC (Allsopp et al. 2000, 2001). Tuttavia, i composti di questo tipo più frequentemente impiegati nei prodotti di consumo sono il monobutilstagno ed il dibutilstagno, utilizzati come stabilizzatori termici nei prodotti in PVC rigido (tubi, pannelli) e soffice (tappezzerie, arredi, pavimentazioni, giocattoli) ed in alcuni rivestimenti per il vetro (Matthews 1996). Il PVC è responsabile per circa i due terzi del consumo globale di questi composti (Sadiki e Williams 1999) che possono costituire fino al 2% in peso del prodotto finito. Il mono- e il di-ottilstagno (MOT, DOT) sono anch'essi utilizzati come stabilizzanti nel PVC, principalmente in applicazioni dove è previsto il contatto con gli alimenti. Kawamura et al. (2000) hanno rilevato livelli fino al g/kg di MOT nei contenitori in PVC. Secondo fonti industriali (www.ortepa.org), nel 1995 in Europa sono state utilizzate circa 15.000 tonnellate di composti organostannici in applicazioni in PVC.

Distribuzione nell'ambiente

La maggior parte degli studi condotti sulla distribuzione ambientale dei composti organostannici riguarda principalmente la diffusione nell'ambiente marino del TBT e dei suoi prodotti di degradazione (incluso il DBT). L'uso a livello globale di vernici antivegetative ha portato, infatti, alla contaminazione su scala mondiale di questi prodotti. La persistenza relativa dei butilstagni, unita alla loro affinità con i tessuti biologici, ha portato alla loro presenza nei pesci, nelle foche, nelle balene e nei delfini in tutte le maggiori zone marine (Iwata et al. 1995, Kannan et al. 1996, Ariese et al. 1998).

Molti meno dati sono disponibili rispetto alla distribuzione degli organostannici in altri comparti ambientali. In uno dei pochi studi condotti al riguardo, Takahashi et al. (1999) segnalavano la presenza di residui di butilstagno nel fegato delle scimmie e di altri mammiferi in Giappone, nonché in quello umano, e suggerivano che l'uso di tali composti nei prodotti di consumo potrebbe costituire una via d'esposizione importante. E' stata già evidenziata la presenza di composti organostannici in una vasta gamma di prodotti in commercio (materiali

da costruzione e di consumo), particolarmente in quelli in PVC. Inoltre, è riconosciuto da tempo che i composti utilizzati come stabilizzanti del butilstagno possono migrare all'esterno dei prodotti in cui sono presenti durante il normale uso (Sadiki e Williams 1999).

Uno studio recente condotto in Germania ha sollevato preoccupazioni riguardo alla presenza di livelli comparativamente alti di tributilstagno ed altri composti organostannici nelle pavimentazioni in PVC (Oeko-Test 2000). I dati di Allsopp et al. (2000, 2001), relativi a prodotti in vendita nel Regno Unito, come tappeti e pavimenti in PVC, confermano che questi composti sono tuttora presenti nei beni in commercio, a volte in concentrazioni molto elevate (fino a 0,57 g/kg di DBT in PVC; 0,047 g/kg di TBT nelle fibre di tappeto trattate). Questi impieghi indubbiamente contribuiscono alla diffusione di composti organostannici nella polvere negli ambienti chiusi (vedi ad es. Santillo et al. 2001b).

Pericolosità

E' noto che gli organostannici sono tossici a livelli relativamente bassi d'esposizione non solo per gli organismi invertebrati marini, ma anche per i mammiferi. Negli invertebrati marini, il TBT risulta generalmente più tossico del DBT, a sua volta più pericoloso dell'MBT (Cima et al. 1996). Sono stati osservati però casi in cui il DBT è risultato più tossico del TBT, come in alcuni sistemi enzimatici (Bouchard et al. 1999, Al-Ghais et al. 2000). Nei pesci, dove colpisce principalmente il sistema immunitario, il DBT risulta spesso una tossina più potente del TBT (O'Halloran et al. 1998).

E' stata dimostrata la tossicità degli organostannici per il sistema immunitario e per lo sviluppo dei mammiferi (Kergosien e Rice 1998), laddove di nuovo il dibutilstagno risulta spesso più dannoso del tributilstagno (Ema et al. 1995, De Santiago e Aguilar-Santelises 1999). Il DBT è inoltre tossico per le cellule cerebrali dei mammiferi (Eskes et al. 1999). Ema et al. (1996 1997) hanno dimostrato l'importanza che ha il tempo di esposizione al DBT nella induzione di difetti negli embrioni di ratto in via di sviluppo. In un altro studio recente sono stati descritti effetti tossici sullo sviluppo dei testicoli nei topi (Kumasaka et al. 2002).

Belfroid et al. (2000) hanno preso in considerazione l'esposizione umana agli organostannici attraverso il consumo di frutti di mare. Mentre questi ultimi rimangono probabilmente la fonte primaria di esposizione per molti consumatori, il contatto con i prodotti in commercio che li contengono, o con le polveri domestiche, potrebbe anch'esso costituire una fonte rilevante.

Controlli esistenti

Fino ad oggi, i controlli normativi su questa classe di composti si sono concentrati principalmente sulla presenza di tributilstagno nelle vernici antivegetative. Dopo l'attuazione di una serie di divieti nazionali in Francia e nel Regno Unito sull'impiego per piccole imbarcazioni, nel 1991 ha fatto seguito un divieto a livello europeo sull'uso per le imbarcazioni di lunghezza inferiore ai 25 m (Evans 2000). Più di recente, l'Organizzazione Marittima Internazionale (IMO) ha approvato l'eliminazione graduale a livello mondiale di tutte le applicazioni del TBT (a partire dal gennaio 2003) e del suo impiego sulle navi (a partire dal 2008) ai sensi della Convenzione Internazionale IMO sul controllo dei sistemi antivegetativi pericolosi (vedi www.imo.org). Il primo di questi obiettivi è stato recentemente recepito nella legislazione europea (UE 2002a).

Nonostante che il TBT sia classificato, ai sensi della Direttiva UE sull'etichettatura, come "nocivo a contatto con la pelle, tossico per ingestione, irritante per gli occhi e per la pelle", e come un composto che presenta pericolo di "gravi danni per la salute in caso d'esposizione prolungata per inalazione o ingestione", il tributilstagno continua a venire usato come additivo in alcuni prodotti di consumo, così come continua l'impiego di altri butilstannici e ottilstannici.

Nel 2001, la Germania ha notificato alla Commissione Europea l'intenzione di introdurre controlli più severi relativi agli organostannici, incluso il loro impiego nei prodotti di consumo. Tuttavia, questa proposta di monitoraggio è stata rifiutata dalla Commissione in quanto ritenuta "inammissibile" (CE 2002).

Nel 1998, la riunione ministeriale dell'OSPAR ha approvato l'obiettivo di fermare gli scarichi, le emissioni e le fuoriuscite di tutte le sostanze pericolose nell'ambiente marino entro il 2020 (cioè, "nell'arco di una generazione") ed ha inserito i composti organostannici nella prima lista di sostanze chimiche verso cui è necessaria un'azione prioritaria per il raggiungimento di quest'obiettivo (OSPAR 1998). Inizialmente, la sfera di azione dell'OSPAR è stata focalizzata al raggiungimento degli obbiettivi prefissati dalla Convenzione IMO, relativa ai sistemi antivegetativi pericolosi (OSPAR 2000). Nel 2001 OSPAR ha iniziato a prendere in considerazione una serie d'azioni da intraprendere nei confronti di altri composti organostannici, incluso l'uso diffuso di stabilizzanti butilstannici, anche se ad oggi non sono ancora stati proposti alcuni provvedimenti.

Al-Ghais, S.M. & Ahmad, A.B. (2000) Differential inhibition of xenobioticmetabolizing carboxylesterases by organotins in marine fish. Ecotoxicology and Environmental Safety 46(3): 258-264

Allsopp, A., Santillo, D. & Johnston, P. (2001) Hazardous chemicals in carpets. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 01/2001, January 2001: 14 pp. *[published under cover title "Poison Underfoot: Hazardous Chemicals in PVC Flooring and Hazardous Chemicals in Carpets, ISBN 90-73361-68-0]*

Allsopp, M., Santillo, D. & Johnston, P. (2000). Hazardous chemicals in PVC flooring. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 14/00, November 2000: 10 pp. *[published under cover title "Poison Underfoot: Hazardous Chemicals in PVC Flooring and Hazardous Chemicals in Carpets, ISBN 90-73361-68-0]*

Ariese, F., van Hattum, B., Hopman, G., Boon, J. & ten Hallers-Tjabbes, C. (1998) Butyltin and phenyltin compounds in liver and blubber samples of sperm whales (Physeter macrocephalus) stranded in the Netherlands and Denmark. Institute for Environmental Studies, Vrije Universiteit, Amsterdam, Report W98-04, March 1998

Belfroid, A.C., Purperhart, M. & Ariese, F. (2000) Organotin levels in seafood. Marine Pollution Bulletin 40(3): 226-232

Bouchard, N., Pelletier, E. & Fournier, M. (1999) Effects of butyltin compounds on phagocytic activity of hemocytes from three marine bivalves. Environmental Toxicology and Chemistry 18(3): 519-522

Cima, F., Ballarin, L., Bressa, G., Martinucci, G. & Burighel, P. (1996) Toxicity of organotin compounds on embryos of a marine invertebrate *(Styela plicata;* Tunicata). Ecotoxicology and Environmental Safety 35(2): 174-182

de Santiago, A. & Aguilar-Santelises, M. (1999) Organotin compounds decrease *in vitro* survival, proliferation and differentiation of normal human B lymphocytes. Human and Experimental Toxicology 18(10): 619-624

EC (2002) Commission Decision 2001/570/EC of 13 July 2001 on draft national provisions notified by the Federal Republic of Germany on limitations on the marketing and use of organostannic compounds. Official Journal L 202, 27/07/2001: 37-45

Ema, M., Harazono, A., Miyawakai, E. & Ogawa, Y. (1997) Effect of the day of administration on the developmental toxicity of tributyltin chloride in rats. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 33(1): 90-96

Ema, M., Iwase, T., Iwase, Y., Ohyama, N. & Ogawa, Y. (1996) Change of embryotoxic susceptibility to di-n-butyltin chloride in cultured rat embryos. Archives of Toxicology 70(11): 742-748

Ema, M., Kurosaka, R., Amano, H. & Ogawa, Y. (1995) Comparative developmental toxicity of butyltin trichloride, dibutyltin dichloride and tributyltin chloride in rats. Journal of

Applied Toxicology 15(4): 297-302

Eskes, C., Honegger, P., Jones-Lepp, T., Varner, K., Matthieu, J.M. & Monnet-Tschudi, F. (1999) Neurotoxicity of dibutyltin in aggregating brain cell cultures. Toxicology In Vitro 13(4-5): 555-560

EU (2002a) Commission Directive 2002/62/EC of 9th July 2002 adapting to technical progress for the ninth time Annex 1 to Council Directive 76/769/EEC on the approximations of the laws, regulations and administrative provisions of the member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (organostannic compounds). Official Journal L 183, 12.7.2002: 58-59

EU (2002b) Commission Decision 2002/371/EC of 15 May 2002 establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label to textile products and amending Decision 1999/178/EC. Official Journal L 133, 18/05/2002: 29-41

Evans, S.M. (2000) Marine antifoulants. In: C. Sheppard [Ed.], Seas at the Millenium: An Environmental valuation, Volume III: Global Issues and Processes, Elsevier Science Ltd, Oxford, ISBN: 0-08-043207-7, Chapter 124: 247-256

Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T. and Tatsukawa, R. (1995) High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. nvironmental Science and Technology 29: 2959-2962

Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, S., Tanabe, S. & Tatsukawa, R. (1996) Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna and shark collected from Italian coastal waters. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 31: 19-23

Kawamura, Y., Machara, T., Suzuki, T. & Yamada, T. (2000) Determination of organotin compounds in kitchen utensils, food packages and toys by gas chromatography/atomic emission detection method. Journal of the Food Hygienic Society of Japan 41(4): 246-253

Kergosien D.H. and Rice C.D. (1998). Macrophage secretory function is enhanced by low doses of tributyltin-oxide (TBTO), but not tributyltin-chloride (TBTCl). Arc. Environ. Contam. Toxicol. 34: 223-228

Kumasaka, K., Miyazawa, M., Fujimaka, T., Tao, H., Ramaswamy, B.R., Nakazawa, H.,Makino, T. & Satoh, S. (2002) Toxicity of the tributyltin compound on the testis in premature mice. Journal of Reproduction and Development 48(6): 591-597

Matthews, G. (1996) PVC: Production, Properties and Uses. The Institute of Materials, London: 379 pp.

O'Halloran, K., Ahokas, J.T. & Wright, P.F.A. (1998) Response of fish immune cells to *in vitro* organotin exposures. Aquatic Toxicology 40(2-3): 141-156

Oeko-Test (2000). Sondermüll im Haus. öko-test magazine 5/2000: 74-79

OSPAR (1998) OSPAR Strategy with Regard

to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34

OSPAR (2000) OSPAR Background Document on Organic Tin Compounds, OSPAR Priority Substances Series, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR Commission, London, ISBN 0- 946956-56-1: 16pp.

Sadiki A-I. and Williams D.T. (1999). A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. Chemosphere 38 (7): 1541-1548

Santillo, D., Johnston, P. & Langston, W.J. (2001a) Tributyltin (TBT) antifoulants: a tale of ships, snails and imposex. Chapter 13 in: P. Harremoës, D. Gee, M. MacGarvin, A. Stirling, J. Keys, B. Wynne, S.G. Vaz [eds], *Late Lessons from Early Warnings: the precautionary principle* 1896-2000, European Environment Agency Environmental Issue Report No 22, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, ISBN 92-9167-323-4: 135-148

Santillo, D., Johnston, P. & Brigden, K. (2001b) The presence of brominated flame retardants and organotin compounds in dusts collected from Parliament buildings from eight countries. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 03/2001, March 2001: 24 pp.

Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T. & Masuno, H. (1999) Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. Environmental Pollution 106: 213-218

Ftalati (esteri ftalici)

Gli ftalati sono esteri non alogenati derivati dell'acido ftalico che sono utilizzati in una varietà d'applicazioni industriali e nei prodotti di consumo. Alcuni di questi sono commercializzati come prodotti chimici discreti (es. il noto ftalato di bis(2-etilesile) o DEHP), mentre altri sono miscele isomeriche complesse che consistono di vari singoli composti di struttura chimica simile (es. di-isononilftalato, DINP, e di-isodecilftalato, DIDP). Dato il grande impiego, gli ftalati sono oggi fra le sostanze chimiche prodotte dall'uomo quelle più diffuse nell'ambiente.

Applicazioni

Gli ftalati sono utilizzati, in funzione della loro struttura chimica, in una vasta gamma di applicazioni, anche se l'uso di gran lunga più diffuso è come plastificanti (ammorbidenti) nelle plastiche flessibili, in particolare nel PVC. In Europa sono prodotti in grandissima quantità, circa un milione di tonnellate l'anno, ad uso quasi esclusivamente interno all'Unione. Ad esempio, si stima che i volumi di produzione di queste sostanze alla metà degli anni '90 fossero di 595.000 tonnellate di DEHP, 185.000 tonnellate di DINP e circa 200.000 tonnellate di DIDP (CSTEE 2001 a, b, 2002).

Oltre il 90% delle applicazioni di questi tre ftalati sono relative al loro uso nei prodotti in PVC, come giocattoli, pavimentazioni ed altri materiali da costruzione/arredo, tappezzeria delle automobili, cablaggi ed attrezzature mediche (vedi, ad es. http://www.ecpi.org/plasticisers/index.html). Gli ftalati si trovano anche in applicazioni minori come componenti di inchiostri, colle, vernici, sigillanti e rivestimenti. Il di-butilftalato (DBP) ed il dietilftalato (DEP) sono anche impiegati come solventi e fissativi nei profumi e come ingredienti in altri cosmetici (Koo et al. 2002).

Distribuzione nell'ambiente

L'utilizzo di ftalati, in particolare come plastificanti nel PVC, determina un impatto sull'ambiente durante l'intero ciclo di vita dei prodotti in cui essi si trovano, dalla produzione al loro smaltimento finale (per un ammontare di migliaia di tonnellate l'anno in tutta l'UE, CSTEE 2001 a). Di conseguenza, è riconosciuto da tempo che sono fra gli inquinanti sintetizzati quelli più abbondanti e diffusi (Mayer et al. 1972) a cui l'uomo è quindi sottoposto ad una esposizione continua.

Anche se subiscono un certo grado di degradazione, gli ftalati sono considerati relativamente persistenti, in particolare nel suolo e nei sedimenti. Hanno inoltre la capacità di accumularsi nei tessuti biologici, anche se indubbiamente la continua esposizione a queste sostanze contribuisce anch'essa ai livelli riscontrati nei tessuti. Le valutazioni di rischio svolte in base al sistema UE hanno documentato la presenza diffusa di ftalati in tutti i comparti ambientali (es. vedi CSTEE 2001c, d) e numerosi studi recenti hanno rilevato la presenza di questi composti e dei loro metaboliti primari nel corpo umano (Colon et al. 2000, Blount et al. 2000).

Dato il loro uso diffuso nei materiali da costruzione e nei prodotti ad uso domestico, gli ftalati sono inquinanti comuni nell'aria all'interno degli edifici (Otake et al. 2001, Wilson et al.

2001). Sono inoltre stati rilevati quali componenti sostanziali della polvere domestica, in alcuni casi in proporzioni fino ad una parte per mille (1g/kg) della massa di polvere sottoposta ad analisi (Butte e Heinzow 2002).

Pericolosità

Come menzionato in precedenza, gli ftalati sono relativamente persistenti nell'ambiente e possono essere bioaccumulabili. Preoccupazioni sostanziali sussistono anche riguardo alla loro tossicità per l'ambiente naturale e per l'uomo, anche se i meccanismi esatti ed i livelli di tossicità variano da un composto all'altro. In molti casi, sono i metaboliti degli ftalati ad essere responsabili di livelli più elevati di tossicità (es. Dalgaard et al. 2001).

Le valutazioni di rischio condotte dall'Unione Europea per DEHP, DINP e DIDP hanno concluso che questi composti non presentavano rischi significativi per gli organismi acquatici o terrestri. Tuttavia, la Commissione Scientifica UE su tossicità, ecotossicità e ambiente (CSTEE 2001c, d) ha espresso il suo dissenso sulla valutazione dei rischi per l'ambiente terrestre, sottolineando la mancanza di prove sufficienti a giustificare una tale conclusione. Inoltre la Commissione ha sollevato forte preoccupazione per quanto riguarda l'avvelenamento secondario, vale a dire l'accumulo di ftalati lungo la catena alimentare.

Per quanto riguarda gli effetti sull'uomo, anche se la fonte di esposizione principale è attraverso l'assunzione di cibi contaminati, quella dovuta ai prodotti di consumo e/o apparecchiature mediche è probabilmente significante. L'esempio forse più noto riguarda l'esposizione dei bambini agli ftalati contenuti negli anelli da dentizione in PVC morbido (vedi es. Stringer et al. 2000), oggi soggetti a controlli d'emergenza all'interno dell'Europa (vedi sotto).

Il DEHP, che rimane tuttora lo ftalato più utilizzato in Europa, è una nota tossina per il sistema riproduttivo, interferendo con lo sviluppo dei testicoli nei mammiferi ed è, infatti, classificato come un composto "tossico per la riproduzione" nell'Unione Europea. Da oltre 50 anni è riconosciuta la sua tossicità sullo sviluppo del sistema riproduttivo maschile (Park et al. 2002), in particolare riguardo il MEHP, composto che si forma nel corpo come metabolita del DEHP, che sembra avere un impatto sullo sviluppo, sul metabolismo ormonali, sulle funzioni epatiche e su quelle immunitarie (Dalgaard et al. 2001, Wong e Gill 2002). Studi recenti hanno riconfermato la tossicità per il sistema riproduttivo di altri ftalati in uso comune, inclusi il butilbenzilftalato (BBP) e il dibutilftalato (DBP) (Ema e Miyawaki 2002, Mylchreest et al. 2002). Come per il DEHP, il DBP viene classificato in Europa come "tossico per la riproduzione".

L'impatto sulla riproduzione dovuta ad altri ftalati ad uso comune, come il DINP e il DIDP, è generalmente considerato meno rilevanti rispetto a quelli finora considerati, anche se Gray et al. (2000) hanno documentato esempi di sviluppo sessuale anomalo nei ratti esposti al DINP. Alcuni anni prima, Harris et al. (1997) avevano rilevato la scarsa estrogenicità di vari ftalati, incluso il DINP. Altri fattori preoccupanti relativi al DINP e al DIDP concernono principalmente gli effetti tossici sul fegato e sui reni. Indagini recenti suggeriscono possibili effetti del DEP, ftalato usato nei cosmetici e nei profumi, sullo sviluppo dello sperma nell'uomo, nonostante questo composto sia stato considerato fino ad oggi poco significativo dal punto di vista tossicologico (Duty et al. 2003). Per quanto riguarda gli ambienti domestici,

sono state documentate correlazioni fra l'incidenza delle ostruzioni bronchiali (asma) nei bambini e la presenza di materiali contenenti ftalati (Oie et al. 1997).

Controlli esistenti

Oggi esistono pochi controlli sull'uso e sulla commercializzazione degli ftalati, nonostante la loro tossicità, le quantità utilizzate e la tendenza a lisciviare dai beni di consumo durante il loro ciclo di vita. Fra i controlli esistenti, probabilmente il più noto è il divieto d'emergenza sull'uso di sei ftalati negli anelli da dentizione, applicato all'interno dell'UE (approvato la prima volta nel 1999 e rinnovato di recente per la tredicesima volta, UE 2003). Nonostante l'importanza di questo divieto, esistono ulteriori fonti di esposizioni che non sono ancora considerate, per esempio altri giocattoli e prodotti in commercio, nonché attrezzature mediche in PVC.

In seguito alle conclusioni sulla valutazione di rischio per il DEHP, sono state presentate alcune proposte per un divieto relativo all'uso di questo composto in attrezzature mediche ed in altre applicazioni, anche se rimangono tuttora all'esame al livello europeo. Non sono state ancora presentate proposte formali relative agli altri ftalati la cui valutazione è attualmente in corso all'interno dell'Unione.

Nel 1998, la riunione ministeriale dell'OSPAR ha approvato l'obiettivo di fermare gli scarichi, le emissioni e le fuoriuscite di tutte le sostanze pericolose nell'ambiente marino entro il 2020 (cioè, "nell'arco di una generazione") ed ha inserito gli ftalati DBP e DEHP nella prima lista di sostanze chimiche verso cui è necessaria un'azione prioritaria per il raggiungimento di quest'obiettivo (OSPAR 1998). E' stata proposta la classificazione del DEHP come "sostanza pericolosa prioritaria" ai sensi della Direttiva quadro in materia di acque (UE 2001), che prevede l'adozione di provvedimenti in tutta Europa per la cessazione del rilascio in acqua di tali sostanze entro 20 anni (UE 2001).

Blount, B.C., Silva, M.J., Caudill, S.P., Needham, L.L., Pirkle, J.L., Sampson, E.J., Lucier, G.W., Jackson, R.J. & Brock, J.W. (2000) Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. Environmental Health Perspectives 108(10): 979-982

Butte, W. & Heinzow, B. (2002) Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. Reviews in Environmental Contamination and Toxicology 175: 1-46.

Colon, I., Caro, D., Bourdony, C.J. & Rosario, O. (2000) Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. Environmental Health Perspectives 108(9): 895-900

CSTEE (2001a) EC Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, Opinion on the results of the Risk Assessment of: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate – Report version (Human Health Effects): Final report, May 2001. Opinion expressed at the 27th CSTEE plenary meeting, Brussels, 30 October 2001: 7 pp. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out120_en.pdf

CSTEE (2001b) Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (European Commission), Opinion on the results of the Risk Assessment of: 1,2-Benzenedicarboxylic acid di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich and di-"isodecyl"phthalate - Report version (Human health effects): Final report, May 2001. Opinion expressed at the 24th CSTEE plenary meeting, Brussels, 12 June 2001, http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out103_en.html

CSTEE (2001c) EC Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, Opinion on the results of the Risk Assessment of: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate - Report version (Environment): Final report, May 2001. Opinion expressed at the 27th CSTEE plenary meeting, Brussels, 30 October 2001: 5 pp. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out122_en.pdf

CSTEE (2001d) Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (European Commission), Opinion on the results of the Risk Assessment of: 1,2-Benzenedicarboxylic acid di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich and di-"isodecyl"phthalate - Report version (Environment): Final report, May 2001. Opinion expressed at the 24th CSTEE plenary meeting, Brussels, 12 June 2001, 5 pp. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out121_en.pdf

CSTEE (2002) EC Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, Opinion on the results of the Risk Assessment of Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Report version: Human Health, September 2001. Opinion expressed at the 29th CSTEE plenary meeting, Brussels, 09 January 2002: 8 pp. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out141_en.pdf

Dalgaard, M., Nellemann, C., Lam, H.R., Sorensen, I.K. & Ladefoged, O. (2001) The acute effects of ono(2-ethylhexyl)phthalate (MEHP) on testes of prepubertal Wistar rats. Toxicology Letters 122: 69-79

Duty, S.M., Singh, N.P., Silva, M.J., Barr, D.B., Brock, J.W., Ryan, L., Herrick, R.F., Christiani, D.C. & Hauser, R. (2003) The relationship between environmental exposures to phthalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay. Environmental Health Perspectives (in press)

Ema, M. & Miyawaki, E. (2002) Effects on development of the reproductive system in male offspring of rats given butyl benzyl phthalate during late pregnancy. Reproductive Toxicology 16: 71-76

EU (2001) Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, Official Journal L 249 , 17/09/2002: 27-30

EU (2003) Commission Decision 2003/113/EC amending Decision 1999/815/EC concerning

measures prohibiting the placing on the market of toys and childcare articles intended to be placed in the mouth by children under three years of age made of soft PVC containing certain phthalates. Official Journal L 46, 20.2.2003: 27-28

Gray, L.E., Ostby, J., Furr, J., Price, M., Veeramachaneni, D.N.R. & Parks, L. (2000) Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP and DINP, but not DEP, DMP or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. Toxicological Sciences 58(2): 350-365

Harris C.A., Henttu, P., Parker, M.G. & Sumpter, J.P. (1997) The estrogenic activity of phthalate esters in vitro Environmental Health Perspectives 105 (8): 802-811

Koo J-W, Parham F, Kohn MC, Masten SA, Brock JW, Needham LL, *et al.* 2002. The association between biomarker-based exposure estimates for phthalates and demographic factors in a human reference population. Environmental Health Perspectives 110:405-410

Mayer, F.L., Stalling, D.L. & Johnson, J.L. (1972) Phthalate esters as environmental contaminants. Nature 238: 411-413

Mylchreest, E., Sar, M., Wallace, D.G. & Foster, P.M.D. (2002) Fetal testosterone insufficiency and abnormal proliferation of Leydig cells and gonocytes in rats exposed to di(n-butyl) phthalate. Reproductive Toxicology 16: 19-28

Oie, L., Hersoug, L.G. & Madsen, J.O. (1997) Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. Environmental Health Perspectives 105 (9): 972-978

OSPAR (1998) OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34

Otake, T., Yoshinaga, J. & Yanagisawa, Y. (2001) Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GCFPD. Environmental Science and Technology 35(15): 3099-3102

Park, J.D., Habeebu, S.S.M. & Klaassen, C.D. (2002) Testicular toxicity of di-(2-ethylhexyl)phthalate in young Sprague-Dawley rats. Toxicology 171: 105-115

Stringer, R., Labunska, I, Santillo, D., Johnston, P., Siddorn, J. & Stephenson, A. (2000) Concentrations of phthalate esters and identification of other additives in PVC children's toys. Environmental Science and Pollution Research 7(1): 27-36

Wilson, N.K., Chuang, J.C. & Lyu, C. (2001) Levelsof persistent organic pollutants in several child day care centres. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 11(6): 449-458

Wong, J.S. & Gill, S.S. (2002) Gene expression changes induced in mouse liver by di(2-ethylhexyl) phthalate. Toxicology and Applied Pharmacology 185(3): 180-196

Paraffine clorurate a catena corta (SCCP)

Le paraffine clorurate a catena corta, o SCCP, sono composti chimici organoclorurati, con una struttura composta da 10 a 13 atomi di carbonio (C10-C13), che sono prodotti tramite la reazione di cloro gassoso con le paraffine (idrocarburi).

Applicazioni

Le SCCP sono state utilizzate in una grande varietà di applicazioni industriali e di beni di consumo, come composti di oli industriali per il taglio dei metalli, ritardanti di fiamma o altri additivi nella gomma, nelle vernici e nei sigillanti, e come prodotti per il cuoio ed alcuni materiali tessili (OSPAR 2001). In una certa misura, le paraffine clorurate sono state utilizzate per sostituire i PCB (bifenili policlorurati), a seguito della loro graduale eliminazione.

Si stima che più del 70% delle 13.200 tonnellate di SCCP utilizzate all'interno dell'UE nel 1994, sono state impiegate nella lavorazione dei metalli. Nel 1998, la quantità totale utilizzata era scesa a sole 4.000 tonnellate, soprattutto grazie al minore utilizzo che si è avuto in questo ambito (OSPAR 2001). Nel 1994 esistevano due impianti di produzione di queste sostanze nell'Unione Europea, Hoechst in Germania e ICI nel Regno Unito. Da allora Hoechst ha interrotto la produzione di paraffine clorurate (Koh et al. 2001).

Tuttavia, l'uso di questi composti chimici nelle vernici, nei rivestimenti e nei sigillanti (726 tonnellate), e come ritardanti di fiamma nella gomma (638 tonnellate) è stato ridotto, ma in minor misura. Inoltre, il loro impiego in altri settori non ben specificati è cresciuto da 100 tonnellate nel 1994 a 648 tonnellate nel 1998 (OSPAR 2001). Nello stesso tempo, non si conoscono affatto le quantità di paraffine clorurate importate nell'Unione Europea, soprattutto in qualità di additivi nei prodotti, anche se si presume che siano sostanziali. E' inoltre probabile che esista una vasta riserva di SCCP contenuta nei prodotti di consumo esistenti e nel flusso di rifiuti all'interno dell'UE, anche se pochissime informazioni sono disponibili anche a questo riguardo. La recente ricerca condotta in Germania da Koh et al. (2002), in cui è stata rilevata la presenza di SCCP nei sigillanti di porte e finestre negli uffici, è uno dei pochissimi studi attualmente disponibili.

Distribuzione nell'ambiente

Le paraffine clorurate a catena corta sono inquinanti organici persistenti che possiedono un elevato potenziale d'accumulazione nei tessuti biologici. A causa del modo in cui sono prodotte, le SCCP consistono di miscele complesse di singoli composti a catena, di lunghezza e livelli di clorurazione variabile, tali da renderle molto difficile da studiare; infatti i dati disponibili sulla distribuzione e sugli effetti di queste sostanze sono tuttora limitati.

Ciononostante, le SCCP sono state rilevate in vari organismi d'acqua dolce e marini (pesci, foche, balene) e in quelli terrestri (conigli, alci, falchi pescatori), compreso l'uomo (Stern e Tomy 2000). Data la loro persistenza e capacità di essere trasportate dalle correnti d'aria, le paraffine clorurate sono oggi inquinanti ambientali diffusi e sono state rilevate anche in zone

remote dell'Artico (Tomy et al. 1999). Studi recenti condotti nel Regno Unito hanno mostrato che questi composti sono inquinanti diffusi nell'aria (Peters et al. 2000), nonostante le precedenti stime utilizzate nelle valutazioni di rischio presumessero concentrazioni "molto ridotte" nell'atmosfera. Non sono state trovate ricerche sui livelli di questi composti nella polvere domestica.

Pericolosità

Le SCCP sono altamente tossiche per i pesci e per altri organismi acquatici ed, attraverso esperimenti di laboratorio, è stato dimostrato che possono causare danni al fegato, ai reni e alla tiroide nei ratti in seguito ad una esposizione a lungo termine (Farrar 2000). Le informazioni disponibili sull'impatto a basse concentrazioni e ad esposizione prolungata rimangono molto limitate (Fisk et al. 1999). Ciononostante, data la loro riconosciuta pericolosità, le paraffine clorurate a catena corta sono classificate, ai sensi della Direttiva CE sulla classificazione e l'etichettatura, come cancerogeni di "Categoria 3" (possibilità di effetti irreversibili) e come "pericolose per l'ambiente" (altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico). La fonte d'esposizione primaria per l'uomo è probabilmente l'alimentazione, anche se la rilevanza d'altre fonti (incluso il contatto con i prodotti, l'inalazione negli ambienti chiusi e il contatto con polveri contaminate) non è mai stata valutata attentamente.

Controlli esistenti

Data la loro pericolosità per l'ambiente marino e d'acqua dolce, le paraffine clorurate a catena corta sono da tempo riconosciute come sostanze prioritarie che devono essere sottoposte a regolamentazione. Nel 1998, la riunione ministeriale dell'OSPAR ha approvato l'obiettivo di fermare gli scarichi, le emissioni e le fuoriuscite di tutte le sostanze pericolose nell'ambiente marino entro il 2020 (cioè, "nell'arco di una generazione") ed ha inserito le SCCP nella prima lista di sostanze chimiche verso cui è necessaria un'azione prioritaria per il raggiungimento di quest'obiettivo (OSPAR 1998). Più di recente, questi composti sono stati inclusi nella lista di "sostanze pericolose prioritarie" ai sensi della Direttiva quadro UE in materia di acque (UE 2001), che prevede l'adozione di provvedimenti in tutta Europa per fermare l'emissione in acqua di tali sostanze entro 20 anni (UE 2001).

Per quanto riguarda provvedimenti più specifici, nel 1995 la Commissione di Parigi (oggi parte della Commissione OSPAR) ha approvato un divieto relativo alla regione nord-est atlantica sull'uso di paraffine clorurate nei fluidi per la lavorazione dei metalli, come additivi nelle vernici e sigillanti, e come ritardanti di fiamma nella gomma e nella plastica (PARCOM 1995). Tale provvedimento, però, non ha ancora visto pieno attuazione.
Nel frattempo, l'Europa ha completato la valutazione dei rischi per le SCCP (CE 2000) ed ha approvato limitazioni solo per quanto riguarda il loro impiego nella lavorazione dei metalli e del cuoio (UE 2002). Ciò equivale a dire, però, che circa la metà delle applicazioni in cui si trovano questi composti non sono sottoposte ad alcuna regolamentazione nell'Unione Europea, a causa della scarsità di dati in merito alla tossicità sulla fauna presente nei sedimenti e nel terreno, e sull'uomo.

Nel 2003, l'UE prenderà in esame la possibilità di estendere il divieto di commercializzazione ed uso di queste sostanze in altre applicazioni. Tuttavia, il Comitato scientifico dell'Unione Europea sulla tossicità, ecotossicità e ambiente (CSTEE 2002) si è espresso a sfavore d'ulteriori controlli, nonostante i rischi presentati dalle paraffine clorurate a catena corta e l'aumento delle quantità usate nei beni nonché di quelle presenti nei prodotti importati. Sembra evidente che le limitazioni attualmente imposte dall'Unione, non solo non garantiranno il raggiungimento dell'obiettivo stabilito dall'OSPAR di fermare l'emissione di SCCP entro il 2020, ma permetteranno una continua esposizione ambientale e sanitaria alle paraffine clorurate dalla varietà di prodotti in cui sono presenti.

CSTEE (2002) EC Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, Opinion on "Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)", Follow-up of Directive 2002/45/EC (Opinion expressed at the 35th CSTEE plenary meeting, Brussels, 17 December 2002): 8 pp. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out174_en.pdf

EC (2000) European Union Risk Assessment Report, alkanes, C10-13, chloro, 1st Priority List, Volume 4, EUR 19010 EN: 176 pp.

EU (2001) Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, Official Journal L 249 , 17/09/2002: 27-30

EU (2002) Directive 2002/45/EC of the European Parliament and of the Council of 25 June 2002 amending for the twentieth time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (short-chain chlorinated paraffins), Official Journal L 177, 06/07/2002: 21-22

Farrar, D.G. (2000) Chlorinated paraffins – their toxicology and environmental effects and regulatory implications. Organohalogen Compounds 47: 129-130

Fisk, A.T., Tomy, G.T. & Muir, D.C.G. (1999) Toxicity of C-10-, C-11-, C-12- and C-14-polychlorinated alkanes to Japanese medaka *(Oryzias latipes)* embryos. Environmental Toxicology and Chemistry 18(12): 2894-2902

Koh, I-.O., Rotard, W. & Thiemann, W.H-.P. (2002) Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography. Chemosphere 47: 219-227

OSPAR (1998) OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1 Annex 34

OSPAR (2001) Short Chain Chlorinated Paraffins, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR Commission, London, ISBN 0-946956-77-4: 16 pp.

PARCOM (1995) PARCOM Decision 95/1 on the Phasing Out of Short Chained Chlorinated Paraffins, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR Commission, London: 3 pp.

Peters, A.J., Tomy, G.T., Jones, K.C., Coleman, P. & Stern, G.A. (2000) Occurrence of C10-C13 polychlorinated *n*-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom. Atmospheric Environment 34: 3085-3090

Stern, G.A. & Tomy, G. (2000) An overview of the environmental levels and distribution of polychlorinated paraffins. Organohalogen Compounds 47: 135-138

Tomy, G.T., Stern, G.A., Lockhart, W.L. & Muir, D.C.G. (1999) Occurrence of C-10-C-13 polychlorinated *n*-alkanes in Canadian mid-latitude and arctic lake sediments. Environmental Science and Technology 33(17): 2858-2863

Allegato 3: dettagli sulle metodologie analitiche applicate

L'appendice fornisce descrizioni dettagliate sui metodi analitici e sulla strumentazione utilizzata dai tre laboratori, in cui sono state effettuate le analisi.

Analisi quantitative per ftalati e alchilfenoli

Queste analisi sono state condotte dai laboratori di LGC Ltd, situato in Teddington, UK.

Circa 10g di ogni campione di polvere sono stati estratti con l'estrattore di Soxhlet in 200ml di diclorometano per 2½ore. La polvere è stata puntata con uno standard interno al deuterio miscelato per facilitare l'analisi quantitativa. In ogni gruppo di 10 campioni sono stati anche estratti un campione bianco e una soluzione standard di recupero. E' stata usata 10 g di una sabbia lavata con acido, come matrice simulante. Alla fine del periodo di riscaldamento, il calore è stato rimosso e il diclorometano è stato concentrato sotto i 50 ml di in una corrente di azoto secco a 30°C. L'estratto è stato quantitativamente trasferito in una staffa tarata e portato a 50 ml di volume. Tutto il materiale estratto è stato conservato a 4°C fino all'analisi.

5 miscele standard contenenti gli standard interni sono state analizzate e raggruppate insieme ai campioni. I fattori di risposta sono stati calcolati per ognuno degli specifici determinanti. L'efficienza della procedura di estrazione è stata monitorata calcolando la percentuale di recupero per ogni analita di riferimento rispetto allo standard interno usato per la quantificazione (fenantrene-d10).

Analisi quantitative per ritardanti di fiamma bromurati e paraffine clorurate a catena corta

La analisi sono state condotte dai laboratori dell'Istituto Olandese per la ricerca sulla pesca (RIVO) sito in Ijmuiden, Olanda.

I campioni di polvere sono stati trattati con l'estrattore di Soxhlet per 12 ore con esano:acetone (3:1, v/v, 70 °C). Dopo l'aggiunta di standard interni (2,3,5,6,3'-pentaclorobifenile (CB112) e ^{13}C BDE-209), l'estratto è stato concentrato su un evaporatore rotante, è stata aggiunta acqua acidificata (pH=2) e raccolto lo strato organico. L'acqua è stata estratta per altre due volte con isoottano. Gli estratti organici sono stati combinati e concentrati in 2 ml di diclorometano.

Ogni estratto è stato pulito tramite cromatografia sul gel (GPC), mediante due polimeri di laboratorio (PL) colonne di gel (100 x 25 mm, apertura dei pori 10 µm), usando diclorometano a 10 ml/min. La frazione ottenuta è stata eluita fra i 18 e i 23 minuti. Questa frazione è stata concentrata in azoto, dissolta in isoottano e poi, successivamente, purificata agitandola con acido solforico. Infine la miscela di pentano/isoottano è stata concentrata con azoto a 2 ml (iso-ottano) ed eluita mediante una colonna di gel di silice (2% acqua) con 11 ml di isoottano e 10 ml al 20% di dietiletere in isoottano. Entrambe le frazioni sono state concentrate ad 1 ml (iso-ottano).

Le analisi finali sono state eseguite tramite GC-MS, utilizzando la ionizzazione negativa a cattura di elettrone (ECNI), con metano come gas reagente. A 50m CP Sil 8 colonna (i.d. 0.25 mm, spessore

del film 0.25 µm) è stata usata per la determinazione di tutti i ritardanti di fiamma bromurati (con un'eccezione) e le paraffine clorurate a catena corta (SCCP). Il ritardante di fiamma decabromodifeniletere (BDE-209) è stato analizzato separatamente usando una colonna di 15 m DB-5 (i.d. 0.25 mm, spessore del film 0.2µm). L'identificazione del picco è stata basata per i polibromodifenileteri (PBDE, eccetto BDE-209) su un tempo di ritenzione e di ricognizione dello ione Br^- (bromo) (m/z 79/81), e su specifici ioni target nel caso di BDE-209, esabromociclododecano (HBCD) e le SCCP.

Le concentrazioni dei seguenti composti/congeneri sono state determinate in ogni campione.

- Difenileteri polibromurati (PBDE) – tri- (BDE-28), tetra- (BDE-47, 66, 71, 75, 77), penta- (BDE-85, 99, 100, 119), esa- (BDE-138, 153, 154), epta- (BDE-190) e deca- (BDE-209).
- Bifenili polibromurati (PBB) – di- (BB-15), tetra- (BB-49, 52), penta- (BB-101), esa- (BB-153, 155) e deca- (BB-209).
- esabromociclododecano (HBCD)
- tetrabromobisfenolo-A (TBBPA) – più i suoi derivati metilici.

I limiti d'investigazione sono variati da campione a campione e da congenere a congenere, in funzione rispettivamente della dimensione del campione e della sensibilità del metodo/strumento. Il limite della determinazione è stato tarato dalla concentrazione più bassa della curva di taratura multi-level (6 punti), in ogni caso. La quantificazione delle SCCP è stata piuttosto difficoltosa a causa della miscela molto complessa dei composti, e quindi è stata un'analisi semiquantitativa.

Analisi quantitative per composti organostannici

Queste analisi sono state effettuate presso i laboratori di GALAB, situato in Geestacht, Germany.

Tutti i campioni sono stati ulteriormente setacciati per rimuovere tutte le particelle con dimensioni maggiori di 65 um (0.065 mm) prima delle analisi. I composti organostannici sono stati estratti usando una miscela di metanolo ed esano (con NaBEt4) e quantificati con il gascromatografia/emissione atomica (GC/AED) in accordo con i metodi accreditati dopo il DIN EN 17025.

Le concentrazioni dei seguenti composti sono state determinate in ogni campione:

- Butilstagni - mono-, di-, tri- e tetrabutilstagno (MBT, DBT, TBT e TeBT rispettivamente)
- Ottilstagni - mono- e di-ottilstagno (MOT e DOT rispettivamente)
- tricloroesilstagno (TCHT)
- trifenilstagno (TPT)

I limiti di investigazione per tutti i composti organostannici sono stati 1 ug stagno catione/kg peso secco dei campioni in tutti i casi.