

CRITERI DI VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER L'AMBIENTE APPLICATO AI PRODOTTI DETERGENTI

Maria Antonietta Orrù, Luca Fava
*Centro Nazionale Sostanze Chimiche, Prodotti Cosmetici e Protezione del Consumatore,
Istituto Superiore di Sanità, Roma*

I detersivi sono una tra le fonti principali d'inquinamento per le acque dei fiumi e dei laghi. Molti prodotti detersivi di uso comune possono essere tossici per gli organismi acquatici, ma non solo. Possono essere dannosi anche per la salute umana, a causa della loro lunga permanenza nell'ambiente e dell'elevata tendenza ad accumularsi lungo la catena alimentare.

Valutazione del destino ambientale

Il destino e il comportamento ambientale dei contaminanti immessi nell'ambiente comprendono tutti i processi di trasformazione e distribuzione delle sostanze nei diversi comparti ambientali (suolo, acque sotterranee, acque superficiali e sedimenti, acque marine e sedimenti marini, aria) quali degradazione, adsorbimento, mobilità, idrolisi e fotolisi. La conoscenza di questi fenomeni costituisce il punto di partenza per la valutazione del destino ambientale di una sostanza ovvero la definizione della sua ripartizione e concentrazione nei diversi comparti ambientali.

La valutazione del destino ambientale di una sostanza è legata ai parametri chimico fisici propri della sostanza, quelli da tenere principalmente in considerazione sono:

- Solubilità in acqua: è uno dei parametri più importanti che determinano il trasporto degli inquinanti nell'ecosistema. Rappresenta la capacità di una sostanza di sciogliersi in acqua e viene indicata dal rapporto tra la quantità di soluto e il volume di acqua. Varia in funzione del pH dell'acqua, del grado di dissociazione della molecola, della temperatura e della concentrazione salina. Le sostanze molto solubili si muovono più facilmente sia per ruscellamento sia per percolamento attraverso il suolo, e possono raccogliersi nelle acque superficiali.
- Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (K_{ow}): indica la tendenza di una sostanza a ripartirsi nella fase organica (pesci, suolo, ecc.) e nella fase acqua. Valori di K_{ow} bassi evidenziano che la solubilità è alta, che è basso il coefficiente di adsorbimento, basso il fattore di bioconcentrazione. Viene utilizzato per esprimere altri parametri come l'adsorbimento, il bioaccumulo e altri. In generale, si può ritenere che per valori di K_{ow} inferiori a 1000 il composto non è bioaccumulabile.
- Coefficiente di ripartizione carbonio organico-acqua (K_{oc}): è la tendenza di una sostanza a essere assorbita in una fase solida. Nel suolo la mobilità di una sostanza è definita come la distanza percorsa da una certa sostanza in una colonna di suolo saturata con acqua in rapporto alla distanza percorsa dall'acqua. Valori di K_{oc} elevati indicano una bassa mobilità. Bassi valori di K_{oc} indicano una elevata mobilità e la tendenza a essere trasportata dal suolo.

- Costante acida (Ka): l'impatto ambientale di molte sostanze chimiche è generalmente valutato con riferimento alla forma indissociata. Tuttavia una grande quantità di sostanze contiene un gruppo funzionale acido o basico, che governa le proprietà fisiche, chimiche, biologiche della sostanza. Le proporzioni dei composti di una specie (neutra, anionica, cationica) dipenderanno dal pH. Per un acido se: $\text{pH} < \text{pKa}$ prevale la forma in dissociata, se $\text{pH} = \text{pKa}$ prevale la forma dissociata.
- Volatilità: la volatilità di un composto può essere considerata in relazione alla pressione di vapore e alla costante di Henry. La pressione di vapore rappresenta la tendenza di un composto a evaporare. maggiore è la pressione di vapore maggiore è la tendenza del composto a passare in fase gassosa. La costante di Henry rappresenta la ripartizione tra aria e acqua, una sostanza si definisce volatile se la sua costante di Henry è maggiore di $10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, moderatamente volatile se la costante è compresa tra 10^{-3} e $10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, poco volatile se la costante è compresa tra 10^{-5} e $10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ e non volatile se la costante è minore di $3 \times 10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$.

La degradazione di una sostanza nel suolo può avvenire sia per interazione chimico-fisica con gli elementi del suolo, sia per fotolisi, sia biologicamente a opera di microorganismi. La capacità di legarsi alle particelle del suolo (adsorbimento) è la caratteristica principale di una sostanza che ne determina la mobilità. Un punto cruciale nella valutazione del comportamento di una sostanza nel suolo è la persistenza che deriva sia da processi di trasformazione, degradazione e, eventualmente mineralizzazione della sostanza, dovuti ad attività microbica, idrolisi e fotolisi, sia da altri processi di tipo dissipativo, come la mobilità, la volatilizzazione o l'assorbimento da parte delle piante. Questo set di studi fornisce le informazioni necessarie a chiarire tutti i processi di dissipazione della sostanza nel suolo:

- degradazione
- volatilizzazione
- percolamento
- formazione di residui combinati

La fotolisi può essere un'importante via di degradazione per molte sostanze chimiche, la reazione principale che avviene nella troposfera è quella con i radicali OH, ozono e radicali nitrato. L'idrolisi e la biodegradazione sono generalmente considerati i più importanti processi di degradazione per le sostanze organiche nell'ambiente acquoso e nel suolo, mentre la fotolisi è importante per le sostanze chimiche in fase vapore o in fase gassosa.

La biodegradazione si rivela molto importante per ridurre il più possibile gli effetti negativi che tali sostanze possono avere sull'ambiente attraverso gli scarichi civili e industriali. La biodegradabilità è l'attitudine di una sostanza a subire una degradazione a opera di organismi viventi. In questi termini la biodegradazione sembra giocare un ruolo chiave, dovuto al semplice fatto che una sostanza degradabile non sarà verosimilmente causa di rischio per l'ambiente. Un composto è definito persistente quando rimane a lungo nell'ambiente, pur essendo talora degradabile. Un composto recalcitrante è infine quello che non manifesta evidenti segni di degradabilità. A tale riguardo, la normativa vigente impone che tutti i tensioattivi usati nei detergenti (*anionici, nonionici, cationici, anfoteri*) devono essere completamente biodegradabili (*biodegradazione aerobica*) (1), ovvero il tensioattivo è degradato in biossido di carbonio, acqua e sali minerali e assorbito nell'ambiente.

I detergenti possono contaminare principalmente le acque superficiali, le acque marine e i relativi sedimenti in seguito allo sversamento degli effluenti provenienti dai sistemi di trattamento delle acque reflue come schematizzato nella Figura 1. Ma possono contaminare indirettamente anche il suolo e le acque sotterranea in seguito all'utilizzo come fertilizzanti dei fanghi di depurazione che generalmente presentano buoni contenuti di sostanza organica ed elementi della fertilità vegetale (N, P, K).

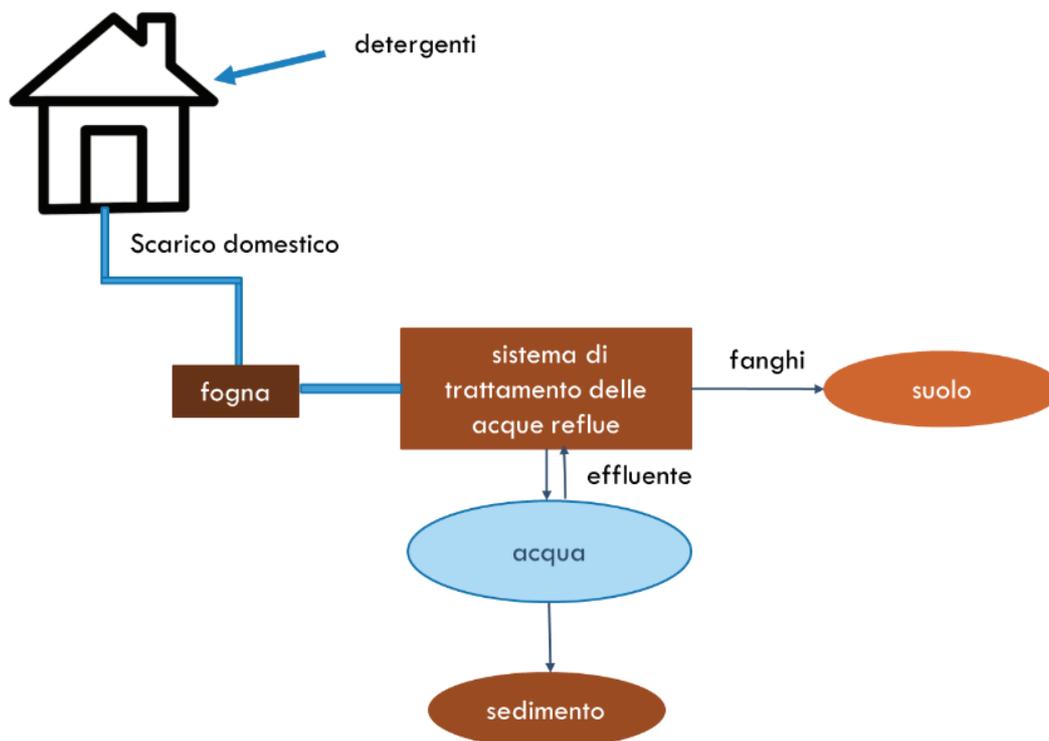


Figura 1. Schema di contaminazione ambientale in seguito all'uso di detersivi

Valutazione dell'esposizione

La valutazione dell'esposizione è il processo di misura o più frequentemente di stima della concentrazione della sostanza alla quale l'ambiente è o può essere esposto in seguito all'uso della sostanza.

Il fine della valutazione dell'esposizione è la determinazione o la stima della concentrazione alla quale i diversi comparti ambientali sono o possono essere esposti. Dove per comparti ambientali si intendono aria, acque superficiali e sedimenti, acque marine e sedimenti marini se del caso, acque sotterranee, suolo e sistema di trattamento dei reflui *Sewage Treatment Plant* (STP).

I dati necessari alla stima dell'esposizione dovrebbero essere ottenuti e valutati in base alla seguente disponibilità: dati misurati, dati misurati su sostanze analoghe, dati derivati dall'uso di modelli matematici predittivi. I dati misurati, se disponibili, sono da preferirsi poiché rispecchiano la reale contaminazione dei diversi comparti ambientali. In mancanza di tali dati si possono utilizzare dati noti su sostanze analoghe oppure si ricorre a modelli matematici più o meno sofisticati che permettono di avere una stima del livello della concentrazione alla quale i diversi comparti ambientali sono o possono essere esposti.

I modelli predittivi si basano sulle proprietà fisico-chimiche delle sostanze, delle sue proprietà eco-tossicologiche, delle quantità e modalità di impiego, della persistenza delle sostanze e della relativa capacità di diffusione nell'ambiente. In generale questi modelli sovrastimano la reale concentrazione ambientale.

Valutazione del rischio

La valutazione del rischio consente di quantificare i livelli di rischio presentati da ciascun prodotto nelle condizioni di impiego previste e di porli a confronto con i livelli di rischio considerati “accettabili”, secondo quanto indicato nelle norme comunitarie e nazionali (2).

La valutazione dei rischi ambientali consente di stabilire la concentrazione al di sotto della quale non si prevedono effetti avversi nella sfera ambientale di riferimento *Predicted no Effect Concentration* (PNEC).

Per ogni comparto ambientale, la PNEC viene ricavata sulla base dei risultati dei test tossicologici e di un fattore di valutazione. Più completi sono i dati e più lunga è la durata dei test, più piccolo sarà il grado di incertezza e l’entità del fattore di valutazione.

Le concentrazioni della sostanza, alla quale l’ambiente è o può essere esposto, sono confrontate con i valori di non effetto sempre per i diversi comparti ambientali, PNEC.

Il rapporto tra valori di esposizione e i valori di non effetto è il rapporto di caratterizzazione del rischio RCR (*Risk Characterization Ratio*) che ci permette di concludere se per quella determinata sostanza esiste un rischio accettabile per quel determinato uso in un determinato comparto ambientale. Se il rapporto di caratterizzazione del rischio è minore di 1 si può concludere che il rischio è accettabile, in caso contrario $RCR > 1$ il rischio non è accettabile e sarà necessario introdurre opportune misure di gestione del rischio.

Esempio di valutazione del rischio: prodotti detergenti

La ricerca bibliografica delle attività di monitoraggio ambientale è stata condotta su letteratura aperta (3-12). Gli articoli riportano i dati relativi ad alchilbenzene sulfonato lineare (*Linear Alkylbenzene Sulfonate*, LAS); solo in alcuni si fa riferimento anche ad altre sostanze simili usate come surfattanti quali polioossietilene Alchil Etere (AE), ossido di alchil dimetil ammina (*alkyldimethyl Amine Oxide* (AO), dialchil dimetil ammina cloruro (DADMAC), Alcol Sulfonato (AS) e Alcol Etossilato Sulfonato (AES).

Gli articoli riguardano programmi di monitoraggio in fiumi e sistemi di trattamento delle acque reflue in alcuni Stati europei (Germania, Olanda, Regno Unito, Spagna e Italia), USA, Giappone ed Egitto.

Dall’analisi dei risultati emerge che le concentrazioni ritrovate nei diversi corsi d’acqua sono dell’ordine delle decine di $\mu\text{g/L}$ e in tutti i casi minore del valore di PNEC (concentrazione di non-effetto) dimostrando un rischio accettabile per l’ambiente.

Inoltre gli studi hanno evidenziato che il trattamento, di queste sostanze, nei diversi sistemi di trattamento delle acque reflue è efficiente con percentuali di riduzione superiori al 90%.

Uno studio sul fiume Haihe nella Cina settentrionale riporta una concentrazione dell’ordine dei ng/L per 9 prodotti utilizzati per la cura della casa e della persona (Triclocarban, Triclosan, orto-fenil fenolo, butilidrossianisolo, butil parabene, propil parabene, etil parabene, metil parabene, acido para-idrossibenzoico), alchilbenzene sulfonato lineare (LAS).

Dall’analisi dei risultati emerge che le concentrazioni ritrovate nei diversi corsi d’acqua sono dell’ordine delle decine di $\mu\text{g/L}$ e in tutti i casi minore del valore di PNEC (concentrazione di non-effetto) come riportato in Tabella 1.

I valori di PNEC sono quelli riportati nei *dossier* di registrazione delle varie sostanze disponibili sul sito dell’Agenzia europea per le sostanze chimiche (*European Chemicals Agency*, ECHA) (<https://echa.europa.eu/it>).

Tabella 1. Caratterizzazione del rischio delle sostanze in esame

Sostanza	Concentrazione massima rilevata µg/L	Concentrazione di non effetto (PNEC) µg/L	Caratterizzazione del Rischio (RCR)
DADMAC	3,8	13	0,3
LAS	81	693	0,1
AE	13	16	0,8
AO	1,9	34	0,06
AES	12	240	0,05

In tutti i casi riportati il Rapporto di Caratterizzazione del Rischio (RCR) è inferiore a 1 e pertanto si può concludere che il rischio per le acque superficiali è adeguatamente controllato

Bibliografia

1. Europa. Regolamento (CE) 648/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 31 marzo 2004, relativo ai detersivi e successive modifiche.
2. Europa. Regolamento (CE) 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la Direttiva 1999/45/CE e che abroga il Regolamento (CEE) 793/93 del Consiglio e il Regolamento (CE) 1488/94 della Commissione, nonché la Direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* L 396, 30/12/2006.
3. Spaniol O, *et al.* Comparing the European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES) environmental exposure calculations with monitoring data for alkyl sulphate surfactants. *Environ Sci Eur* 2021;33:3.
4. Waters J, Feijtei TCJ. Environmental surfactant monitoring programme: outcome of five national pilot studies on linear alkylbenzene sulphonate (LAS). *Chemosphere* 1995;1(10):1939-56.
5. Cowan-Ellsberry C *et al.* Environmental safety of the use of major surfactant classes in North America. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2014;44:1893-1993.
6. Okbah MA *et al.* Environmental monitoring of linear alkylbenzene sulfonates physicochemical characteristics of seawater in El-Mex Bay (Alexandria, Egypt). *Environ Monit Assess* 2013;185:3103-15.
7. Matthijs E. Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonate, alcohol ethoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1999;8(11):2634-44.
8. Lei K. The occurrence of home and personal care products in the Haihe River catchment and estimation of human exposure. *Science of the Total Environment* 2018;643:63-72.
9. Miura K. Aquatic environmental monitoring of detergents surfactants. *J Oleo Sci* 2008;57(3):161-170.
10. Hanan S. Abd El-Gawad. Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents. *Water Science* 2014;28(1):51-64.
11. Palmer M, Hatley H. The role of surfactants in wastewater treatment: impact, removal and future techniques: a critical review. *Water Research* 2018;147:60-72.
12. Waters J, Feijtei TCJ. Environmental surfactant monitoring programme: outcome of five national pilot studies on linear alkylbenzene sulphonate (LAS). *Chemosphere* 1995;30(10):1939-56.