VALUTAZIONE DEL RISCHIO: LA STIMA DELL'ESPOSIZIONE

Leonello Attias, Raffaella Cresti

Centro Nazionale Sostanze Chimiche, Prodotti Cosmetici e Protezione del Consumatore,
Istituto Superiore di Sanità, Roma

Introduzione

Durante il processo produttivo gli articoli tessili e in cuoio vengono sottoposti a trattamenti chimici. In questa fase possono essere applicate su tessuti e abbigliamento tessile un gran numero di sostanze chimiche molte delle quali possono avere proprietà pericolose. Per le diverse fasi del processo, ovvero la tintura, la stampa, la filatura, la tessitura, la lavorazione a maglia e altri tipi di trasformazione, il Regolamento (CE) n. 1907/2006 (1) stabilisce per i fornitori l'obbligo di fornire informazioni relativamente alla possibilità che le materie prime e le sostanze in esse utilizzate, come coloranti, ausiliari o altre, possano contenere, o essere identificate, sostanze estremamente preoccupanti (es. *Substance of Very High Concern*, SVHC). Pertanto, in presenza di SVHC è necessario fornire informazioni dettagliate in merito alla loro concentrazione, ai possibili residui nei prodotti trasformati (se utilizzati secondo le raccomandazioni tecniche del fornitore) e alla sicurezza nelle diverse fasi di lavorazione. Gli stessi requisiti si applicano ai fornitori di guarnizioni e accessori, nonché ai fornitori di materiali di imballaggio, che devono essere in grado di ricevere e fornire informazioni sulla potenziale presenza di SVHC in materie prime, semilavorati e articoli finali.

Gli obblighi previsti dal Regolamento REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals*) per i produttori o importatori di articoli sono quelli di notifica o registrazione che sono legate al tonnellaggio, alla concentrazione delle sostanze negli articoli e alla loro problematicità in relazione alle proprietà di pericolo (SVHC). In particolare, per quantitativi di sostanza prodotta o importata al di sopra delle 10 tonnellate annue è necessario elaborare il rapporto della sicurezza chimica (es. *Chemical Safety Report*, CSR). I produttori o importatori devono, inoltre, comunicare informazioni in merito all'uso sicuro di tutte le sostanze pericolose tramite schede di sicurezza e scenari di esposizione. Gli utilizzatori a valle devono controllare e applicare le condizioni di uso sicuro delle sostanze chimiche così come comunicato loro nella scheda dati di sicurezza e, se richiesto, nello scenario di esposizione. Inoltre, devono comunicare a monte della catena di approvvigionamento (a produttori o importatori) le eventuali nuove informazioni sui rischi delle sostanze interessate e sulle diverse misure di gestione del rischio attuate. Infine, gli utilizzatori a valle comunicano eventuali nuove misure per la gestione del rischio lungo la catena di approvvigionamento.

Pertanto, rispetto alla gestione dei rischi associati all'utilizzo di sostanze chimiche pericolose, il REACH ha un'azione preventiva, ovvero richiede una serie di informazioni che consentono opportune valutazioni per il controllo adeguato dei rischi per la salute umana e ambientale.

Laddove gli attori coinvolti non siano in grado di garantire la conformità a quanto disposto dal REACH sono previste azioni di *enforcement*, intese come attività di vigilanza sul territorio nazionale. Inoltre, il sistema di allerta RAPEX (*RAPid EXchange of information system*; recentemente rinominato *Safety Gate*), attivo a livello Europeo, fornisce un'informazione rapida alle autorità e ai consumatori rispetto ai casi di non conformità per gli articoli il cui uso è associato a un potenziale rischio per la salute degli utilizzatori.

Ai fini della tutela della salute dei consumatori di articoli tessili è stato sviluppato un approccio valutativo in grado di stimare il potenziale rischio associato all'esposizione a sostanze pericolose.

Principi generali della valutazione dei rischi di esposizione: un approccio valutativo

La valutazione dei rischi associati alla presenza di sostanze chimiche pericolose all'interno dei tessili è finalizzata a garantire un uso sicuro dell'articolo stesso. A tal fine è stata sviluppata una metodologia che consente una stima dei rischi potenziali derivanti da un eventuale rilascio delle sostanze dai capi di abbigliamento.

Il primo passaggio nella valutazione dei rischi è rappresentato dalla definizione dello scenario di esposizione, con le condizioni di uso dell'articolo e le proprietà intrinseche delle sostanze, e dalla stima quantitativa dei livelli di esposizione attesi. In particolare, la stima dell'esposizione viene effettuata avvalendosi di modelli matematici ampiamente utilizzati a livello internazionale anche a fini regolatori. Nel descrivere lo scenario è opportuno individuare le principali vie di esposizione attraverso cui il consumatore può entrare in contatto con le sostanze chimiche presenti negli articoli tessili. Rispetto alle proprietà chimico-fisiche e alle modalità d'uso, generalmente le principali vie di contatto sono rappresentate dalla via cutanea e dalla via inalatoria, per ciascuna delle quali è necessario calcolare il contributo in termini di dose di esposizione.

Il livello di esposizione viene stimato attraverso l'utilizzo combinato dei modelli matematici AMEM 2.1 (2) e ConsExpo 4 di seguito descritti (3).

Modelli matematici: AMEM 2.1 e ConsExpo 4

Il modello AMEM 2.1 (*Arthur D. Little Polymer Migration Estimation Model*) consente la stima della frazione di sostanza chimica in grado di diffondere attraverso una matrice polimerica. Il modello descrive la migrazione delle sostanze verso gas, liquidi e solidi in contatto con diverse tipologie di matrici polimeriche, ed è pertanto costituito da diversi algoritmi a seconda del mezzo nel quale avviene la diffusione e che si basano sul principio del trasferimento di massa per diffusione e convezione.

Attraverso una serie di algoritmi matematici e di dati sperimentali, il modello consente diverse opzioni tra cui: sviluppare uno scenario di caso peggiore (*worst-case scenario*) in cui si considera il completo rilascio della sostanza contenuta nella matrice; prevedere una partizione della sostanza tra polimero e fase esterna verso la quale avviene la migrazione; considerare eventuali resistenze esterne al trasferimento di massa con effetto in termini di tassi di rilascio.

La metodologia dell'AMEM 2.1 si basa su due assunzioni principali: la sostanza è inizialmente distribuita in modo uniforme nel polimero e la forma del polimero non subisce particolari trasformazioni.

L'AMEM 2.1 è stato utilizzato attraverso il software pubblicato sul sito dell'USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), che consente la stima della frazione di sostanza rilasciata, inizialmente presente nel polimero, in funzione delle caratteristiche sia della matrice in cui è contenuta che del mezzo verso il quale avviene il rilascio (es. gas, liquido o solido). Per ciascuna tipologia di migrazione è stato sviluppato uno scenario definito da algoritmi matematici. Il software inoltre dispone di dati di entrata calcolati sperimentalmente che consentono di predire la migrazione da materiali polimerici in diverse condizioni. Tra i dati di *input* necessari alla stima del tasso di rilascio è necessario inserire la concentrazione iniziale di sostanza nella matrice (cioè tessile); il tipo di rilascio (es. solido/solido o solido/aria); lo spessore e le dimensioni del polimero

(inclusa la superficie esterna); la durata del rilascio (es. esposizione); il coefficiente di diffusione della sostanza nel polimero. Inoltre, va indicato se il rilascio avviene attraverso una sola o entrambe le superfici del polimero. Alcune di queste informazioni sono disponibili tra i dati relativi alle condizioni di uso mentre altre, tra cui il coefficiente di diffusione, vengono calcolate dal modello stesso. Per il calcolo del coefficiente di diffusione, l'AMEM 2.1 dispone di un database di valori misurati che consente di calcolare il valore in funzione della tipologia di polimero e del mezzo esterno verso il quale avviene rilascio. I dati inseriti nel software sono funzione delle condizioni di utilizzo dell'articolo tessile, in grado di rilasciare le sostanze pericolose. Tali dati sono necessari per calcolare la percentuale di sostanza rilasciata dall'articolo che entra in contatto con la cute, oltre a consentire la determinazione dei coefficienti di diffusione e di partizione utilizzati per la stima dell'esposizione attraverso la via inalatoria. In funzione della via di esposizione in esame, questi parametri verranno inseriti come dati di *input* nei diversi scenari del modello ConsExpo 4. Quest'ultimo è un sistema integrato di modelli matematici inclusi in un software disponibile sul sito dell'Istituto Nazionale per la salute pubblica e l'ambiente (*Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu*, RIVM) dei Paesi Bassi. Tali modelli consentono di quantificare i livelli di esposizione a sostanze chimiche associati all'utilizzo di prodotti destinati ai consumatori per diversi scenari di esposizione. Inoltre, ConsExpo 4 dispone di una ampia banca di dati di valori di *default* per i diversi determinanti dell'esposizione. Scenari di esposizione e database consentono il calcolo dei livelli di esposizione associati all'uso di un articolo o di un prodotto. Per quanto concerne la valutazione dell'esposizione attraverso la via cutanea, lo scenario di esposizione che meglio descrive le condizioni di utilizzo di un tessile che rilascia sostanze chimiche è rappresentato dal modello "*Direct dermal contact with product: migration*". Il modello simula la migrazione di una sostanza da un materiale alla superficie cutanea. Per la stima dell'esposizione sono necessari alcuni dati tra cui:

- quantità di sostanza presente nell'articolo;
- frazione di sostanza migrata;
- superficie della fase esterna (cute) a contatto con l'articolo;
- durata dell'esposizione.

Come sopra riportato, la frazione di sostanza migrata dal polimero alla superficie di contatto (cute) viene calcolata dal modello AMEM 2.1.

Per la stima dei livelli di esposizione attesi a seguito del rilascio in aria di una sostanza da una superficie solida (tessuto) si utilizza il modello "*Emission of chemical substances from solid matrices*" del ConsExpo 4. Per poter effettuare la stima, il modello necessita dell'inserimento di alcuni parametri tra cui:

- frazione in peso della sostanza nell'articolo;
- coefficiente di diffusione nell'articolo;
- coefficiente di partizione prodotto/aria;
- superficie, spessore e densità dell'articolo;
- durata dell'esposizione;
- caratteristiche ambientali (volume dell'ambiente e tasso di ricambio dell'aria);
- coefficiente di trasferimento di massa.

I coefficienti di diffusione nel polimero e di partizione prodotto/aria vengono calcolati mediante il modello AMEM 2.1.

Esposizione cutanea

Il modello AMEM 2.1 permette di calcolare la frazione di sostanza che viene rilasciata dal materiale e che poi migra sulla pelle. La stima viene effettuata attraverso l'inserimento di una

serie di informazioni inerenti al tipo di rilascio, le caratteristiche del solido dal quale avviene tale rilascio e le proprietà della sostanza rilasciata (Tabella 1).

Tabella 1. Parametri di entrata (input data) del modello AMEM 2.1 per la stima dell'esposizione cutanea

Parametro	Riferimento
Tipo di rilascio	Solido/solido: articolo tessile a cute esposta
Esposizione verso la fase esterna	Selezionare dal Modello AMEM <i>One side</i>
Identificazione tipo della fase esterna	Selezionare dal Modello AMEM <i>Solid</i>
Identificazione tipo di articolo tessile (cioè polimero)	Selezionare dal Modello AMEM Gomma di silicone (<i>silicone rubber</i>); Gomma naturale (<i>natural rubber</i>); Polietilene a bassa densità (<i>low-density polyethylene</i> ; LDPE); Polietilene ad alta densità (<i>high-density polyethylene</i> ; HDPE); Polistirolo (<i>polystyrene</i>); Polivinilcloruro (PVC) non plastificato (<i>PVC – unplasticized</i>).
Spessore articolo tessile	Selezionare dal Modello AMEM <i>Informazione dalle condizioni di uso</i>
Durata dell'esposizione cutanea	Selezionare dal Modello AMEM <i>Informazione dalle condizioni di uso</i>
Peso molecolare	Selezionare dal Modello AMEM <i>Database</i>

In particolare, per il contatto con la cute, va indicato che il rilascio avviene da un solido (articolo tessile) a un altro solido (cute). Inoltre, è necessario indicare la categoria di polimero a cui appartiene (o risulta maggiormente simile) l'articolo tessile oggetto della valutazione. Infatti, il modello è in grado di calcolare il coefficiente di diffusione solido/solido attraverso delle curve costruite sulla base di dati misurati relativi ai coefficienti di diffusione per sei categorie di polimeri:

- gomma di silicone (*silicone rubber*);
- gomma naturale (*natural rubber*);
- polietilene a bassa densità (*low-density polyethylene*; LDPE);
- polietilene ad alta densità (*high-density polyethylene*; HDPE);
- polistirolo (*polystyrene*);
- polivinilcloruro (PVC) non plastificato (*PVC – unplasticized*).

Poiché il coefficiente di diffusione è strettamente correlato alle caratteristiche sia del mezzo attraverso cui avviene la diffusione (articolo tessile) che della fase verso la quale avviene il rilascio della sostanza (cute), è evidente come la selezione della categoria di polimero risulti un passaggio critico della valutazione. Non esistendo dati e curve specifiche per derivare il coefficiente di diffusione in un articolo tessile, per approssimazione va selezionata una delle sei curve in funzione delle caratteristiche del tessile stesso. Nel caso invece della cute, il manuale dell'AMEM 2.1 suggerisce di calcolare il coefficiente di diffusione utilizzando la curva costruita con i dati della gomma al silicone (*silicone rubber*) le cui caratteristiche, secondo l'autore, sono simili a quelle della cute. Tra le informazioni da inserire vi è anche quella relativa alle superfici attraverso cui avviene la migrazione. Il modello propone due opzioni: *One side* se la migrazione avviene da una singola superficie del polimero; oppure *Two side* se al contrario il rilascio avviene da due facce dello stesso polimero (es. solido immerso in un fluido). Per ciascuna delle opzioni (vedi Tabella 1) sono stati elaborati algoritmi matematici che consentono il calcolo dei coefficienti

di diffusione e delle frazioni di rilascio. Nel caso di contatto di un articolo tessile con la cute è stata selezionata l'opzione *One side*.

Con i parametri inseriti, il modello AMEM 2.1 stima la migrazione della sostanza nelle condizioni di caso peggiore in cui si assume che avvenga una migrazione molto rapida e alla concentrazione massima. I valori calcolati sono la frazione di sostanza che viene rilasciata a seguito del contatto con la cute, il coefficiente di diffusione nell'articolo tessile e la variabile adimensionale τ . Il valore τ è definito dalla linea guida dell'AMEM 2.1 *Non-dimensional variable defined as the product of the diffusion coefficient of the migrant in the polymer and time divided thickness squared*. La frazione di sostanza rilasciata rappresenta uno dei parametri di entrata da inserire nel ConsExpo 4 per determinare il livello di esposizione medio, calcolato per un singolo evento. Tra gli scenari proposti dal ConsExpo 4, quello che meglio descrive la migrazione di una sostanza da un materiale verso cute è il *Direct dermal contact with product: migration*. I parametri richiesti dal modello sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Parametri di entrata (input data) del modello ConsExpo 4 per la stima dell'esposizione cutanea

Parametro	Riferimento
Peso molecolare	Database
Tensione di vapore	Database
<i>Log Kow</i>	Database
Fattore di assorbimento cutaneo	Database
Superficie dell'area esposta (cute)	Valore di <i>default</i> da HEEG <i>Opinion</i> *
Frazione migrata nelle 12 ore	Output del Modello AMEM 2.1
Quantità massima di sostanza nell'articolo tessile	Dato calcolato dalle informazioni sul peso dell'articolo tessile (a) e dalla concentrazione della sostanza nell'articolo tessile (Dato misurato sperimentalmente) (b) = (a) x (b)
Fattore di contatto cutaneo (<i>skin contact factor</i>): fattore che tiene conto del fatto che il materiale è solo parzialmente a contatto con la cute	Informazione dalle condizioni di uso

*Human Exposure Expert Group (HEEG)

Per la stima dell'esposizione alcuni parametri da inserire nel ConsExpo sono le caratteristiche della popolazione esposta (es. peso, superficie corporea esposta). Poiché al momento a livello internazionale non esiste una definizione univoca di tali valori, nello sviluppare la metodologia per valutazione del rischio associato all'esposizione a sostanze chimiche rilasciate da articoli tessili, si è deciso di applicare i valori riportati dalla linea guida (4) elaborata nel contesto normativo del Regolamento (UE) 528/2012 (5).

Esposizione inalatoria

Analogamente a quanto effettuato per l'esposizione cutanea, il contributo attraverso la via inalatoria viene quantificato utilizzando il modello AMEM 2.1 in combinazione con il modello ConsExpo 4. Inserendo i dati di entrata, il modello AMEM 2.1 permette di calcolare la frazione di sostanza che migra dal polimero in aria; il coefficiente di diffusione nel polimero e la variabile

adimensionale τ . Nel modello va indicata la fase esterna verso cui avviene il rilascio (in questo caso è l'aria); il tipo di polimero attraverso il quale avviene il rilascio della sostanza da selezionare tra le sei opzioni presenti nel database dell'AMEM; il numero di superfici da cui viene rilasciata la sostanza (One side) (Tabella 3). Anche in questo caso, i valori stimati si riferiscono a una migrazione che avviene nelle condizioni di caso peggiore, ovvero molto rapida e alla massima concentrazione. Per la stima dell'esposizione inalatoria va calcolato anche il coefficiente di partizione aria/solido (K) attraverso gli algoritmi riportati nel manuale AMEM 2.1.

Tabella 3. Parametri di entrata (input data) del modello AMEM 2.1 per la stima dell'esposizione inalatoria

Parametro	Riferimento
Tipo di rilascio	Solido/aria (Da articolo tessile ad aria)
Esposizione verso la fase esterna	Selezionare dal Modello AMEM One side
Identificazione tipo della fase esterna	Selezionare dal Modello AMEM Air
Identificazione tipo di articolo tessile (cioè polimero)	Selezionare dal Modello AMEM Gomma di silicone (silicone rubber); Gomma naturale (natural rubber); Polietilene a bassa densità (low-density polyethylene; LDPE); Polietilene ad alta densità (high-density polyethylene; HDPE); Polistirolo (polystyrene); Polivinilcloruro (PVC) non plastificato (PVC – unplasticized).
Spessore articolo tessile	Selezionare dal Modello AMEM Informazione dalle condizioni di uso
Durata dell'esposizione cutanea	Selezionare dal Modello AMEM Informazione dalle condizioni di uso
Peso molecolare	Selezionare dal Modello AMEM Database

I valori di *output* dell'AMEM 2.1 rappresentano i dati di *input* del modello ConsExpo 4 *Emission of chemical substances from solid matrices* che consente la stima della concentrazione di sostanza rilasciata in aria da una superficie solida.

Tabella 4. Parametri di entrata (input data) del modello ConsExpo 4 per la stima dell'esposizione inalatoria

Parametro	Riferimento
Superficie dell'area esposta (cute)	Valore di default da HEEG Opinion (4)
Spessore articolo tessile	Informazione dalle condizioni di uso
Densità articolo tessile	Informazione dalle condizioni di uso
Coefficiente di diffusione dell'articolo tessile	Output del Modello AMEM 2.1
Frazione in peso del composto	Informazione dalle condizioni di uso
Coefficiente di partizione prodotto/aria	Output del Modello AMEM 2.1
Volume ambientale	Valore di default da General Fact Sheet del RIVM (6)
Tasso di ricambio dell'aria	Valore di default da General Fact Sheet del RIVM (6)
Durata dell'esposizione	Informazione dalle condizioni di uso
Coefficiente trasferimento di massa (hm)	Valore calcolato

Lo scenario del ConsExpo descrive la diffusione delle sostanze nei materiali solidi e la loro emissione nell'aria *indoor*. Tra i determinanti dell'esposizione inalatoria figurano le dimensioni dell'ambiente indoor e il tasso di ventilazione (6). Inoltre, per il calcolo della concentrazione in aria, lo scenario selezionato richiede che venga inserito il valore del coefficiente di trasferimento di massa, calcolato attraverso il ConsExpo 4 (Tabella 4). Dal dato di concentrazione in aria ottenuto con il ConsExpo 4 durante il periodo di esposizione si calcola la dose di esposizione considerando il peso corporeo e il tasso inalatorio della popolazione esposta.

Conclusioni

La possibile contaminazione di articoli tessili e in cuoio con sostanze chimiche pericolose, rende sempre più necessario sviluppare una metodologia per la valutazione dei rischi per i consumatori. Tra le norme europee in materia di sostanze chimiche e del loro uso sicuro nelle miscele e negli articoli trattati, il Regolamento REACH rappresenta il principale contesto normativo nel quale tale valutazione trova la sua principale applicazione. In tema di attività di controllo (a livello europeo e/o nazionale) il sistema di allerta RAPEX e il Codice del Consumo (7), costituiscono un valido strumento per affrontare le potenziali allerte riscontrate sul mercato relativamente ad articoli tessili contenenti sostanze pericolose.

Pertanto, è stato sviluppato un approccio che consente la stima dell'esposizione a sostanze potenzialmente rilasciate da articoli tessili utilizzando, in modo integrato, i modelli matematici AMEM 2.1 e ConsExpo 4. L'uso sinergico di tali modelli consente di effettuare stime conservative di rilascio di sostanze chimiche da articoli tessili. La metodologia potrà essere ulteriormente affinata considerando anche i possibili fenomeni di resistenza al rilascio delle sostanze chimiche dall'articolo tessile e attraverso la validazione con dati sperimentali.

Bibliografia

1. 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 del 30 dicembre 2006.
2. US EPA. Methodology for Estimating the Migration of Additives and Impurities from Polymeric Materials. *Methods for assessing exposure to chemical substances*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency; 1990. Disponibile all'indirizzo: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/amem-adl-polymer-migration-estimation-model-users-guide>; ultima consultazione 04/04/2018
3. Delmaar JE, Park MVDZ, van Engelen JGM. ConsExpo 4.0 Consumer Exposure and Uptake Models Program Manual. *RIVM report 320104004/2005*. Paesi Bassi: RIVM; 2005. Disponibile all'indirizzo: <https://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/7307/1/320104004.pdf>; ultima consultazione 04/04/2018.
4. ECHA. Recommendation no. 14 of the BPC-Ad hoc Working Group on Human Exposure Default human factor values for use in exposure assessments for biocidal products. Helsinki: European Chemical Agency; 2017. Disponibile all'indirizzo: https://echa.europa.eu/it/view-article/-/journal_content/title/recommendations-of-the-ad-hoc-working-group-on-human-exposure; ultima consultazione 04/04/2018.

5. Europa. Regolamento (UE) 528/2012 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 22 maggio 2012, relativo alla messa a disposizione sul mercato e all'uso dei biocidi. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* L 167 del 27 giugno 2012.
6. te Biesebeek JD, Nijkamp MM, Bokkers BGH, Wijnhoven SWP. *General Fact Sheet- General default parameters for estimating consumer exposure*. Paesi Bassi: RIVM; 2014. Disponibile all'indirizzo: <https://www.rivm.nl/en/consexpo/fact-sheets>; ultima consultazione 14/04/2020.
7. Italia. Decreto Legislativo 6 settembre 2005, n. 206. Codice del consumo, a norma dell'articolo 7 della legge 29 luglio 2003, n. 229. *Gazzetta ufficiale* n. 235 del 8 ottobre 2005-Supplemento Ordinario n.162.