Istituto Superiore di Sanità
Prot 23/06/2009-0032074
Classe: AMPP.IA.12.00

Istituto Superiore di Sanità

Roma

VIALE REGINA ELENA, 299
00161 ROMA
TELEFONO 06 4990
TELEFAX 06 4938

Prot. N. 20606 AMPP/IA.12

Alla Regione del Veneto
Il Segretario Regionale
all'ambiente e Territorio
Dott. Roberto Casarin
Calle Priuli – Cannaregio, 99
30121 V E N E Z I A

Risposta al N. 203157/5700 del 14/04/09

Allegati N. 1

e.p.c. Ministero dell'Ambiente e Tutela
Territorio e del Mare
Direzione per la Qualità della Vita
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 R O M A

ARPAV – Direzione Generale
Via Matteotti, 27
35137 PADOVA

REGIONE DEL VENETO
SEGRETERIA REGIONALE
Data di arrivo
Data registraz. – 2 LUG. 2009
Prot. N. 358082/57.00
Indice classificazione
C.100.06.3.84

Oggetto: Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Integrazione del parere ISS del 05/07/2006 n. 0036565

Il presente parere, emanato per rispondere a specifici quesiti in merito alla classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi, va considerato una integrazione al parere di questo Istituto del 05/07/2006 n. 0036565, al fine di aggiornare lo stesso rispetto a quanto riportato nel 30° e 31° ATP della direttiva 67/548/CEE e s.m.i.[1]
Prioritariamente si riportano di seguito alcune precisazioni:

In data 28 febbraio 2009 è entrata in vigore la L. 27 febbraio 2009, n. 13 di conversione del Decreto-legge 30 dicembre 2008, n. 208, recante *"Misure straordinarie in materia di risorse idriche e di protezione dell'ambiente"*.

[1] Il 30° e il 31° ATP non saranno recepiti nell'ordinamento nazionale con decreto ministeriale, ma sono stati inclusi nel primo ATP del regolamento 1272/ 2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, approvato ma non ancora pubblicato. L'Allegato 1 alla direttiva 67/548/CEE è stato infatti abrogato e sostituito dalla tabella 3.2 dell'allegato VI del regolamento 1272/2008

In particolare, con l'art. 6-quater di tale Legge (Rifiuti contenenti idrocarburi), viene definito il criterio di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi che trova riferimento nel recente D.M. 7/11/2008 "Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale, ai sensi dell'art. 1, comma 996, della legge 27 dicembre 2006, n. 296" ai fini dell'attribuzione della caratteristica di pericolo H7 – CANCEROGENO.

Il D.M. 7/11/2008 nelle note in calce alla Tab. A2 "Analisi chimiche da eseguire sui sedimenti portuali da sottoporre a dragaggio all'interno dei siti di bonifica di interesse nazionale e relativi limiti di quantificazione" stabilisce che:

* Secondo quanto riportato nel parere espresso dall' Istituto Superiore di Sanità il 5 luglio 2006, prot. n. 0036565, il materiale contenente "Idrocarburi Totali" (THC) è da considerarsi pericoloso solo se la concentrazione degli stessi è maggiore di 1000 mg/kg s.s. e contiene almeno uno degli Idrocarburi Policiclici Aromatici, classificati dalla UE "Carc. Cat. 1" oppure "Carc. Cat. 2" in base all'Allegato 1 direttiva 67/548/CEE aggiornato al 29° ATP recepito con DM 28/02/2006, in concentrazione superiore a quella indicata in Tabella. Detta concentrazione andrà riferita al peso secco dell'intero campione di rifiuto.

** in attesa di specifiche metodiche di riferimento, gli Idrocarburi Totali (THC) sono indicativamente da considerare come sommatoria di Idrocarburi leggeri (C≤12) e di Idrocarburi pesanti (C>12).

E' del tutto evidente che le concentrazioni indicate nella tabella A2 del D.M. 7/11/2008 che riporta nel titolo della stessa "analisi chimiche da eseguire sui sedimenti portuali da sottoporre a dragaggio all'interno dei siti di bonifica di interesse nazionale e relativi limiti di quantificazione", siano riferite ai limiti di quantificazione che il metodo di analisi utilizzato dal laboratorio deve essere in grado di raggiungere, ossia alla concentrazione più bassa misurabile e non indicano, pertanto, la concentrazione limite del "marker", superata la quale il rifiuto è da classificare pericoloso.

Si ritiene, pertanto, che la concentrazione limite dei "marker" di cancerogenesi (Idrocarburi Policiclici Aromatici classificati cancerogeni in base alla direttiva 67/548/CEE e s.m.i.) sia quella indicata nel parere dell'ISS del 05/07/2006 n. 0036565, integrata con quella del Crisene, contenuto quest'ultimo nel 29° ATP della direttiva 67/548/CEE e s.m.i., e cioè:

Numero d'Indice	Numero CAS	Nome sostanza	Valore limite	Sinonimo
601-032-00-3	50-32-8	Benzo[a]pirene	100 mg/kg	Benzo [def] crisene
601-041-00-2	53-70-3	Dibenzo[ah]antracene	100 mg/kg	
601-034-00-4	205-99-2	Benzo[e]acefenantrilene	1000 mg/kg	Benzo[e]fluorantene
601-049-00-6	192-97-2	Benzo[e]pirene	1000 mg/kg	
601-035-00-X	205-82-3	Benzo[j]fluorantene	1000 mg/kg	
601-036-00-5	207-08-9	Benzo[k]fluorantene	1000 mg/kg	
601-033-00-9	56-55-3	Benzo[a]antracene	1000 mg/kg	
601-048-00-0	218-01-9	Crisene	1000 mg/kg	Benzo[a]fenantrene

Tali concentrazioni limite sono fissate in base all'art. 2, della decisione del Consiglio UE 2000/532/CE e s.m.i. e alla direttiva 67/548/CEE e s.m.i.

Definizione parametro IDROCARBURI

Innanzitutto e d'uopo fornire una definizione di cosa si debba intendere per il parametro "IDROCARBURI"[2]:

"Il parametro "idrocarburi totali" è assolutamente generico, potendo in teoria comprendere al suo interno tutti gli idrocarburi esistenti in natura, indipendentemente dal numero di atomi di carbonio, dalla tossicità e pericolosità degli stessi. Gli idrocarburi (lineari, ramificati, ciclici e aromatici) possono essere di origine petrolifera oppure biogenica, animale e vegetale, con pesi molecolari, caratteristiche chimiche e chimico-fisiche differenti. Nelle matrici ambientali essi si trovano in genere in rapporti differenti tra loro a secondo dell'origine del campione.

Nella stesura della normativa ambientale la scelta del metodo di analisi viene spesso considerata una procedura separata dal processo di definizione dei limiti di legge. Nel caso degli idrocarburi è particolarmente necessario non separare il metodo analitico scelto dal processo di definizione del parametro nella specifica matrice dalla conseguente definizione dei limiti di legge. Infatti, nel caso degli idrocarburi, metodi che utilizzano procedure operative diverse possono fornire risultati non confrontabili con inevitabili riflessi a livello di contenziosi legali.

La determinazione analitica di tutti gli idrocarburi in teoria presenti in un campione ambientale è, di fatto, impossibile".

[2] Vedi nota APAT N. 1631 del 15 gennaio 2008 riportante le considerazioni del GdL costituito da APAT, ARPA/APPA, ISS, CNR-IRSA, ICRAM E CRA.

Si ritiene che la eventuale pericolosità di un rifiuto contenente idrocarburi sia impartita dalla presenza di un idrocarburo di origine minerale e non di origine vegetale. Tuttavia poiché i metodi analitici non consentono di distinguere l'origine minerale e/o vegetale di un idrocarburo, si ritiene che la classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi attraverso la determinazione dei marker deve essere applicata solo nei casi in cui non sia possibile determinare in maniera certa la provenienza del rifiuto stesso e, quindi, la natura della frazione idrocarburica contaminante.

Nel caso in cui il rifiuto sia contaminato da idrocarburi di origine nota, lo stesso deve essere classificato direttamente con il pertinente codice univoco, in assenza di voci specchio, o con il codice pericoloso o non pericoloso (in presenza di voci specchio), in funzione della concentrazione totale di contaminante nel rifiuto tal quale e sulla base delle caratteristiche di pericolosità dell'idrocarburo stesso, da individuarsi ai sensi della direttiva 1967/548/CEE e successive modificazioni relativa alla classificazione, imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose.

Aggiornamento rispetto a quanto riportato nel 30° e 31° ATP della direttiva 67/548/CEE e s.m.i.

Con il 30° ATP della 67/548/CEE s.m.i. è stata introdotta per varie frazioni idrocarburiche la caratteristica di pericolo "MUTAGENO" di Categoria 2 e Categoria 3, per le quali la direttiva del Consiglio UE 2000/532/CE s.m.i. prevede una concentrazione limite per la classificazione dei rifiuti pericolosi rispettivamente dello 0,1% e dell' 1%.

Tuttavia si evidenzia che anche per la caratterizzazione di pericolo "MUTAGENO" il 30° e 31° ATP della dir. 67/548/CEE s.m.i. per quanto attiene ai prodotti derivati dal petrolio e dal carbone riportano, una o più note identificate dalle seguenti lettere: H, J, K, L, M, N, P e S. Di queste, le lettere J, K,e P sono quelle che prescrivono la ricerca di marker specifici ai fini della eventuale classificazione come mutageno, ed in dettaglio (prefazione all'Allegato I della direttiva 1967/548/CEE e successive modificazioni):

- J: la classificazione "cancerogeno" o "**mutageno**" non è necessaria se si può dimostrare che la sostanza contiene benzene in percentuale inferiore allo 0,1% di peso/peso (Einecs n. 200-753-7, Index N. 601-020-00-8). La presente nota si applica soltanto a talune sostanze composte derivate dal carbone e dal petrolio contenute nell'allegato I;
- K: la classificazione "cancerogeno" o "**mutageno**" non è necessaria se si può dimostrare che la sostanza contiene 1,3-butadiene in percentuale inferiore allo

0,1% di peso/peso (Einecs n. 203-450-8, Index N. 601-013-00-X). Se la sostanza non è classificata come cancerogena o mutagena, devono almeno comparire le frasi S (2-)9-16. La presente nota si applica soltanto a talune sostanze composte derivate dal petrolio contenute nell'allegato I.

- P: la classificazione "cancerogeno" o "**mutageno**" non è necessaria se si può dimostrare che la sostanza contiene benzene in percentuale inferiore allo 0,1% di peso/peso (Einecs n. 200-753-7, Index N. 601-020-00-8). Se la sostanza è classificata come cancerogena, è necessaria anche la nota E[3]. Se la sostanza non è classificata come cancerogena, devono almeno comparire le frasi S (2-)23-24-62. La presente nota si applica soltanto a talune sostanze composte derivate dal petrolio contenute nell'allegato I.

Si riporta di seguito in forma tabellare la classificazione ed etichettatura dei derivati del petrolio e del carbone, aggiornato al 30° e 31° ATP.

[3] Nota E: Alle sostanze aventi effetti specifici sulla salute delle persone (cfr. capitolo 4 dell'allegato VI), classificate come cancerogene, mutagene e/o tossiche per il ciclo riproduttivo, appartenenti alle categorie 1 o 2, viene attribuita la nota E se sono classificate anche come altamente tossiche (T+), tossiche (T) o nocive (Xn). Per dette sostanze, le frasi di rischio R 20, R 21, R 22, R 23, R 24, R 25, R 26, R 27, R 28, R 39, R 68 (nocivo), R 48 e R 65 e tutte le combinazioni di queste frasi di rischio devono essere precedute dalla parola «anche».

Esempi: R45-23 «Può causare il cancro. Anche tossico per inalazione».

R46-27/28 «Può causare danni genetici ereditari. Anche altamente tossico a contatto con la pelle e per ingestione».

Tabella A

Derivati del petrolio e del carbone – Classificazione ed etichettature aggiornate al 30° e al 31° ATP				
		648 Sostanze complesse derivate dal carbone	649 Sostanze complesse derivate dal petrolio	Totali
Classificazione	Etichettatura	N°	N°	N°
Carc. Cat. 1; R45	T R: 45 S: 53-45	5	12	17
Carc. Cat. 1; R45 Muta. Cat. 2; R46	T R: 45 S: 53-45		1	1
Carc. Cat. 1; R45 Muta. Cat. 2; R46	T R: 45-46 S: 53-45		141	141
Carc. Cat. 2; R45	T R: 45 S: 53-45	147	212	359
Carc. Cat. 2; R45 Xn; R65	T R: 45-65 S: 53-45		142	142
Carc. Cat. 3; R40	Xn R: 40 S: (2-)36/37	2	3	5
Carc. Cat. 3; R40	Xn R: 40 S: [2]-36/37		1	1
Carc. Cat. 3; R40	Xn R: 40 S: [2]36/37		2	2
F+; R12 Carc. Cat. 1; R45 Muta. Cat. 2; R46	F+; T R: 12-45-46 S: 45-53		3	3
Xi; R38 N; R51-53	Xi; N R: 38-51/53 S: (2-)28-37-61		1	1
Xn; R65	Xn R: 65 S: (2-)23-24-62		31	31
		154	**549**	**703**

Pertanto, in base a quanto riportato nella tabella e nelle note j, k e P sopraindicate si ritiene che anche per l'assegnazione della caratteristica di pericolo "MUTAGENO" ad un rifiuto contenente idrocarburi di origine non nota, si possa fare riferimento alla

presenza del "Benzene" e dell' "1,3 Butadiene " in concentrazione maggiore dello 0,1% peso/peso.

Non si condivide l'ipotesi di considerare pericoloso un rifiuto contenente idrocarburi in concentrazione superiore al 3% (30.000 mg/kg), in quanto l'applicazione del simbolo T è conseguente alla classificazione come cancerogeno e/o mutageno di categoria 1 oppure 2 e non alla classificazione come Tossico per tossicità di tipo acuta e/o ripetuta. Inoltre è stata assegnata la Frase di Rischio "R51-53" ad un'unica frazione derivante dal petrolio: "prodotti di reazione di acidi grassi, tallolio, dietanolammina e acido borico", N° indice 649-007-00-6, n° CE 400-160-5. Tale sostanza risulta tra quelle "nuove", notificate, e di conseguenza classificata per l'ambiente su proposta dello stesso notificante. Tutti gli altri derivati del petrolio e del carbone invece sono sostanze "esistenti" che sono state valutate solo per gli aspetti di cancerogenesi e mutagenesi, lasciando ai produttori, importatori o utilizzatori la valutazione degli altri aspetti. Questo concetto è chiaramente espresso nella Nota H che non a caso non compare per la sostanza sopra indicata. Stante ad oggi la non completa armonizzazione tra i vari Stati su come valutare tale caratteristica di pericolo per miscele complesse di origine non nota (vedi documento riportato in allegato alla presente nota), si ritiene al momento di non poter effettuare considerazioni in merito a detta caratteristica, riservandosi l'elaborazione di criteri da applicare alla classificazione dei rifiuti basati prevalentemente sulla presenza di costituenti classificati "pericolosi per l'ambiente" e di relative soglie quantitative.

Si rimane a disposizione per ogni eventuale chiarimento.

Il Direttore del Dipartimento Ambiente e
Connessa Prevenzione Primaria
(dott. Alessandro Di Domenico)

ALLEGATO

Nota sulla applicazione dei criteri GHS[4] a sostanze complesse quali i derivati del petrolio sulla base di un documento trasmesso da IPIECA[5] al sottocomitato ONU di esperti sul GHS e delle definizioni riportate da N-CLASS[6] sulla classificazione ambientale.

I derivati del petrolio sono sostanze derivate dal greggio per separazione fisica (distillazione seguita da modifiche di tipo chimico (idrogenazione cracking ecc). Esistono molti tipi di greggio e ciascuno consiste in molte migliaia di sostanze chimiche, soprattutto idrocarburi. Due tipi di greggio non hanno mai la stessa composizione. Di conseguenza poiché la composizione di ogni frazione di distillazione derivata dal greggio dipende dal tipo di greggio iniziale e le frazioni possono poi essere sottoposte a una varietà di modifiche chimiche, ne consegue che i derivati del petrolio possono avere una composizione chimica variabile. Di conseguenza i derivati del petrolio sono definiti come UVCB (Unknown or Variable composition, Complex reaction products and Biological substances). Per questa ragione i derivati del petrolio non possono essere prodotti secondo specifiche chimiche definite, ma secondo specifiche chimico-fisiche come punto di ebollizione, punto di infiammabilità, viscosità.

I tagli petroliferi soddisfano la definizione di sostanza riportata nel CLP (GHS) e quindi sono da considerare sostanze e non miscele e sono corredati da nome e numero CAS. La definizione CAS descrive il materiale di partenza e l'ultimo processo al quale sono stati sottoposti durante la produzione e in molti casi l'indicazione dei più importanti parametri chimico-fisici come l'intervallo di temperatura di ebollizione o l'intervallo di numeri di atomi di carbonio.

I derivati del petrolio sono stati allocati in 16 gruppi di sostanze simili considerando la similitudine tra i materiali di partenza e le proprietà chimico-fisiche simili che dovrebbero quindi comportare proprietà pericolose simili. Le informazioni disponibili per alcuni membri dei gruppi sono state trasferite per analogia a tutti i membri del gruppo.

Alcuni derivati del petrolio possono contenere costituenti specifici che possono essere classificati come pericolosi, ad esempio per la tossicità acuta e/o ripetuta, per la cancerogenesi, la mutagenesi e la tossicità riproduttiva. In ogni caso i costituenti

---

[4] Globally Harmonized Systam of Classification and Labelling of Chemicals
[5] International Petroleum Industry Environmental Conservation Association
[6] N- CLASS Database on Environmental Hazard Classification issued by Nordic Council of Ministers in collaboration with European Chemicals Bureau

pericolosi potrebbero essere presenti in quantità non significative e dalle effettuazione dei saggi sull'intero taglio potrebbe non risultare la pericolosità.

Quando sono disponibili i saggi su una sostanza o sulla miscela la classificazione deve basarsi sui risultati dei saggi e questo principio vale anche per i derivati del petrolio. Quando non sono disponibili dati sui derivati del petrolio di per se per cui non si applica il principio di analogia, si considerano i costituenti pericolosi dei tagli.

Se tali costituenti sono presenti a concentrazioni superiori ai limiti minimi per la classificazione nelle varie classi di pericolo il derivato si classifica di conseguenza.

Alcuni costituenti pericolosi sono presenti nei tagli a seconda dell'intervallo di temperatura di ebollizione. In generale i costituenti cancerogeni che possono essere presenti sono:

1,3 butadiene, benzene e PAH da3 a 7 anelli condensati.

Per derivati del petrolio contenenti 1,3 butadiene e benzene il limite minimo è 0.1%. Per derivati del petrolio contenenti PAH la determinazione del potenziale cancerogeno si basa su tre possibili approcci: effettuazione di un test cutaneo (skin painting) su topo, test di Ames modificato, estratto al DMSO mediante il metodo IP346.

E' importante considerare che questi saggi hanno una applicabilità limitata. Il metodo IP346 per esempio permette di determinare i PCA, cioè i policiclici aromatici, e non gli idrocarburi policiclici aromatici da soli, nell'intervallo 1-15% in un olio base lubrificante privo di additivi con punto di ebollizione 300 °C, mentre il metodo ASTM E-1687 è applicabile a oli base vergini con viscosità di 90 SUS o più a 40°C.

Anche la tossicità riproduttiva è legata alla presenza di costituenti classificati come tossici per la riproduzione, quali n-esano, toluene e xileni che portano alla classificazione del derivato se presenti in quantità superiori ai limiti minimi indicati.

Nell'allegato VI del CLP queste sostanze complesse sono caratterizzate dai numeri indice che iniziano per 648 quando si tratta di derivati del carbone e 649 quando sono derivati del petrolio. A queste sostanze è stata assegnata la nota H intesa a significare che sono state valutate per la cancerogenicità, la mutagenicità e la tossicità per aspirazione, ma non per le altre caratteristiche di pericolo che sono soggette alla auto classificazione.

Sostanze complesse come le miscele di idrocarburi, essendo caratterizzate da un intervallo di strutture chimiche, spesso serie omologhe, comprendono un ampio intervallo di valori di idrosolubilità e di altre caratteristiche fisico chimiche. Di conseguenza in genere non possono essere disciolte in una soluzione omogenea La

biodegradazione, il bioaccumulo, il coefficiente di ripartizione e l'idrosolubilità presentano problemi di interpretazione poiché ogni componente della miscela può comportarsi differentemente

In acqua si raggiunge un equilibrio tra le frazioni disciolte e quelle non disciolte che dipende dal tipo di sostanza e dalla quantità posta in acqua. Per questo motivo le sostanze complesse sono saggiate considerando la WAF[7] (Water Accomodated Fraction), cioè la frazione nel mezzo acquoso contenente all'equilibrio soltanto la frazione emulsionata, dispersa o disciolta della sostanza multicomponente e le $C(E)L_{50}$ sono riferite alle concentrazioni nominali. I dati analitici di supporto sono spesso assenti perché anche la WAF è una miscela complessa di componenti.

Per la classificazione ambientale si può classificare se si hanno dati riferiti alla sostanza complessa tal quale, oppure adottare il criterio del "read across" con un'altra sostanza simile.

[7] La WAF si ottiene ponendo una quantità nota della sostanza direttamente in acqua e lasciata sotto agitazione fino a raggiungere l'equilibrio. La frazione non disciolta viene eliminata e la fase acquosa sottoposta alla determinazione analitica