

1. DEFINIZIONE DELLE CONCENTRAZIONI DI RIFERIMENTO DI 1,4-BUTANDIOLO E NALCO®1816 (ETANOLAMMINA)

1.1 Introduzione e scopo del lavoro

La presente nota illustra le valutazioni condotte, in assenza di valori di Concentrazioni Soglia di Contaminazione definite dal D. Lgs. 152/06, per la definizione di concentrazioni di riferimento nei suoli e nelle acque sotterranee in merito ai seguenti composti:

- 1,4 – Butandiolo (CAS: 110-63-4);
- Etanolammina, componente del prodotto Nalco®1806 (30% - 50%) (CAS: 141-43-5).

Scopo del presente documento è:

- fornire i parametri chimico-fisici e tossicologici riscontrati in bibliografia;
- calcolare le concentrazioni di riferimento cautelative per tali composti nei terreni e nelle acque sotterranee, proposte come valori di screening iniziale con cui confrontare le concentrazioni rilevate nelle matrici ambientali.

1.2 Approccio metodologico

Il D. Lgs. 152/06 e s.m.i. prevede un primo livello di confronto delle concentrazioni rilevate nei suoli e nelle acque sotterranee con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) in esso definite (Tabella 1 e 2, Allegato 5, Parte Quarta del Titolo V), al fine di identificare la necessità di procedere all'Analisi di Rischio sito-specifica. Tuttavia, i due composti oggetto del presente documento non sono normati, pertanto non esistono valori di CSC di riferimento per essi.

In nota alla Tabella 1 dell'Allegato 5, Parte Quarta, Titolo V del D. Lgs. 152/06 viene riportato quanto segue: *“Per le sostanze non esplicitamente indicate in Tabella i valori di concentrazione limite accettabili sono ricavati adottando quelli indicati per la sostanza tossicologicamente più affine”*. Tale nota non viene ripetuta nella Tabella 2, riferita alle acque sotterranee; tuttavia la giurisprudenza si è espressa a favore dell'applicabilità di tale indicazione anche relativamente alle acque sotterranee.

Seguendo il principio dell'affinità tossicologica rispetto a una sostanza normata, l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) ha espresso numerosi pareri in cui vengono raccomandate soglie di riferimento per parametri non normati; tali pareri sono consultabili nella Banca Dati Bonifiche – Istituto Superiore di Sanità (ISS) (<http://w3.iss.it/site/BancaDatiBonifiche/>).

Si noti che l'ISS, nei sopraccitati pareri, oltre all'affinità tossicologica considera anche altri aspetti quali, in particolare, il comportamento delle sostanze nelle matrici ambientali. Inoltre, nei casi in cui non è stato possibile identificare un'affinità tossicologica rispetto a sostanze normate, ISS ha tenuto in considerazione gli studi tossicologici disponibili o altri criteri (ad esempio per il MTBE (Metil-t-butiletere) si è fatto riferimento alla valutazione riportata da U.S. EPA, che considera sia la tossicità sia il valore di concentrazione della soglia olfattiva).

Nel presente documento, per la definizione delle concentrazioni di riferimento per i composti di interesse, sono stati eseguiti i seguenti step di valutazione:

1. ricerca di valori di riferimento definiti dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) tramite l'emissione di pareri specifici;

2. in assenza di valori definiti da ISS, valutazione dell'affinità tossicologica a sostanze normate ai sensi del D. Lgs. 152/06 e s.m.i.;
3. in assenza di un'affinità tossicologica con sostanze normate, utilizzo dei valori tossicologici disponibili in bibliografia e calcolo di un valore di riferimento per i suoli e le acque sotterranee.

Per i composti in oggetto, non sono stati emessi pareri da parte dell'Istituto Superiore di Sanità, e non è stato possibile identificare sostanze normate ai sensi D. Lgs. 152/06 e s.m.i. sufficientemente affini dal punto di vista tossicologico.

Pertanto si è proceduto al terzo step, a partire dalla ricerca bibliografica dei parametri chimico-fisici e tossicologici dei composti. I parametri tossicologici identificati in bibliografia sono poi stati utilizzati per calcolare le concentrazioni di riferimento nei terreni e nelle acque sotterranee.

In particolare i valori di riferimento sono stati calcolati considerando:

- per quanto riguarda i terreni: i percorsi di contatto diretto (ingestione, contatto dermico e inalazione poveri), inalazione vapori indoor e outdoor e lisciviazione in falda, secondo le indicazioni di ISPRA (2008), per uno scenario industriale di default;
- per le acque: l'ingestione di acqua a scopo potabile, in accordo con lo standard ASTM E2081 - 00(2015).

1.3 Ricerca bibliografica dei parametri chimico-fisici e tossicologici

I principali database e motori ricerca che sono stati consultati sono elencati, in ordine di consultazione, in **Tabella 1**: i parametri selezionati sono quelli riscontrati nel primo database in cui sono stati rilevati. In particolare, per quanto riguarda le informazioni tossicologiche, è stato consultato in prima battuta il sito dell'ECHA, dove sono riportati i risultati degli studi condotti nell'ambito della normativa REACH. Segue l'Integrated Risk Information System (IRIS), che costituisce la banca dati di riferimento U.S. EPA, considerata la prima fonte di riferimento anche dagli altri motori di ricerca consultati (inclusa Region 9 EPA). In assenza di dati riportati in IRIS sono stati consultati i valori utilizzati dalla Region 9 dell'EPA (aggiornati a Giugno 2017) e, in assenza di essi, i valori utilizzati dal Texas nell'ambito del Texas Risk Reduction Program (aggiornati a Marzo 2017). Si è data quindi priorità ai dati tossicologici europei (molto aggiornati), valutando anche i database americani utilizzati come principali riferimenti nella banca dati ISS-INAIL¹.

Per i parametri non riscontrabili nei sopracitati database si è proceduto nella consultazione delle altre banche dati, seguendo l'ordine di priorità riportato in **Tabella 1**.

La ricerca ha permesso di individuare i parametri chimico-fisici e tossicologici di interesse per i composti in oggetto. I valori chimico-fisici e tossicologici tratti dai database sopracitati, sono riportati in **Tabella 2**.

In merito alle informazioni tossicologiche, per entrambi i composti valutati sono stati riportati i valori di DNEL (Derived No-Effect Level) derivati dall'ECHA (European Chemical Agency), ovvero il livello soglia di esposizione al di sotto del quale non si verificano effetti negativi.

Come riportato in **Tabella 3**, poiché il DNEL per ingestione (esposizione a lungo termine, riferita alla popolazione) è espresso come mg/kg per unità di peso corporeo l'RfD (Reference Dose) è stato

¹ "Banca dati ISS-INAIL" Documento di supporto – ISS, INAIL – Marzo 2015

calcolato moltiplicando il DNEL per il peso corporeo di default previsto da ISPRA per un adulto (ovvero 70 Kg).

Si evidenzia inoltre che per nessuno dei composti di interesse è definita una potenziale cancerogenicità per l'uomo.

1.4 Calcolo delle concentrazioni di riferimento per i terreni

Il calcolo delle concentrazioni di riferimento per i terreni è stato condotto secondo le equazioni e gli standard metodologici previsti da ISPRA per l'Analisi di Rischio, nel documento "*Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati rev.2*" Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT, ora ISPRA), Marzo 2008.

I calcoli della presente AdR sono stati eseguiti utilizzando il software Risk-net 2.1 (2016), sviluppato nell'ambito della rete RECONnet (Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati), su iniziativa del Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università di Roma "Tor Vergata".

Nello specifico, sono stati considerati tutti i percorsi potenzialmente attivi in uno scenario industriale, ovvero:

- contatto diretto (ingestione, contatto dermico e inalazione di polveri);
- inalazione dei vapori provenienti dal terreno in ambienti indoor e outdoor;
- lisciviazione in falda (trascurando l'eventuale pavimentazione).

Sono stati considerati come parametri di input valori tossicologici riportati in **Tabella 3** e i valori di default indicati per lo scenario industriale da ISPRA, ovvero i valori di esposizione riportati in **Tabella 4a** e i parametri "sito-generici" riportati in **Tabella 5**.

1.5 Calcolo delle concentrazioni di riferimento per le acque sotterranee

Le concentrazioni di riferimento per le acque sotterranee proposte l'1,4-Butandiolo e per Nalco®1806 sono state derivate a partire dai parametri tossicologici ricavati dalla ricerca bibliografica, secondo l'approccio ASTM², che definisce una soglia di screening per il percorso di ingestione (uso potabile); è stato inoltre verificato che il percorso di inalazione dei vapori provenienti dalla falda, considerando parametri sito-generici, è meno sensibile rispetto al percorso di ingestione di acqua.

Sono stati considerati come recettori sia l'adulto che il bambino, al fine di considerare quello più cautelativo.

Eventuali concentrazioni rilevate in acqua, che risultino inferiori alla concentrazione di riferimento così calcolata, garantiscono un indice di rischio non cancerogeno accettabile (<1), per un ipotetico scenario cronico (residenziale) di ingestione delle acque.

Si noti che le concentrazioni di riferimento così definite sono sito-generiche.

² Standard Guide for Risk-Based Corrective Action - ASTM E2081 - 00(2015)

PERCORSO DI INGESTIONE DI ACQUA

Le concentrazioni di riferimento sono state calcolate secondo la seguente formula²:

$$RBSL_{gw} = \frac{THQ \times RfDo \times BW \times ATn \times 365 \text{ giorni/anno}}{IRw \times ED \times EF}$$

RBSL_{gw} = concentrazione di riferimento per l'ingestione di acqua (mg/l)

THQ = Soglia di accettabilità dell'indice di rischio non cancerogeno per i singoli composti (-) (pari a 1)

RfDo = Reference dose per ingestione (mg/kg-giorno)

BW = peso corporeo (kg)

ATn = tempo di mediazione (anni) (per i non cancerogeni pari alla durata dell'esposizione)

IRw = tasso di ingestione d'acqua (l/giorno)

ED = durata dell'esposizione (anni)

EF = frequenza di esposizione (giorni/anno)

Per la definizione delle concentrazioni di riferimento relative all'ingestione di acqua, sono stati adottati i parametri di esposizione relativi all'ingestione di acqua potabile raccomandati da U.S. EPA (2014)³, riportati in **Tabella 4b**, e i valori di RfD per ingestione riportati in **Tabella 3**.

PERCORSO DI INALAZIONE VAPORI DA FALDA

Il calcolo delle concentrazioni di riferimento per inalazione dei vapori da falda è stato condotto secondo le equazioni e gli standard metodologici previsti da ISPRA per l'Analisi di Rischio, utilizzando il software Risk-net 2.1 (2016).

Sono stati considerati come parametri di input i valori di RfC per inalazione riportati in **Tabella 3** e i valori di default indicati da ISPRA per lo scenario residenziale, ovvero i valori di esposizione riportati in **Tabella 4b** e i parametri "sito-generici" riportati in **Tabella 5**.

1.6 Risultati e conclusioni

Per i composti in oggetto, in assenza di pareri da parte di ISS e di sostanze tossicologicamente affini normate dal D. Lgs. 152/06, sono stati proposti valori di concentrazione di riferimento cautelativi per i terreni e per le acque sotterranee, calcolati tramite secondo un approccio coerente con le linee guida ISPRA e lo standard ASTM E2081 - 00(2015), considerando gli scenari cronici maggiormente cautelativi.

Le concentrazioni di riferimento proposte per il **1,4 – Butandiolo** (CAS: 110-63-4) sono le seguenti:

- per i terreni: **2.640 mg/kg** (percorso maggiormente cautelativo: lisciviazione in falda dai terreni profondi);
- per le acque sotterranee: **11.200 mg/l** (percorso di ingestione di acqua potabile – bambino)

³ Update of standard default exposure factors - OSWER Directive 9285.6-03, dated February 6, 2014

Le concentrazioni di riferimento proposte per il **Nalco®1806** (Etanolammina – CAS: 141-43-5) sono le seguenti:

- per i terreni: **1.020 mg/kg** (percorso maggiormente cautelativo: lisciviazione in falda dai terreni profondi);
- per le acque sotterranee: **5.260 mg/l** (percorso di ingestione di acqua potabile – bambino)