



**Il recepimento delle norme tecniche in tema di rifiuti
VIA, AIA & RIFIUTI – Dal D.Lgs. 128/10 al D.Lgs. 205/10
ROMA 21 MARZO 2011**

Dott.ssa Loredana Musmeci

Istituto Superiore di Sanità

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

L'ISS ha ritenuto opportuno integrare per la seconda volta il parere del 5/07/2006, n. 036565, espresso al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e alla Regione Veneto, per estendere tale parere del 2006 all'applicazione dei criteri per la classificazione di pericolo per l'ambiente delle sostanze e preparati pericolosi, in accordo rispettivamente con D. Lgs. 52/1997, D. Lgs. 65/2003 e D.M. 03/04/2007, e successivi adeguamenti. Tali criteri sono ripresi dai recenti disposti normativi sulla classificazione e l'etichettatura delle sostanze e preparati pericolosi (Regolamento 1272/2008/CE, di seguito chiamato Regolamento CLP).

A tal proposito si sottolinea che il D. Lgs. 152/2006 e successive modifiche riporta alle premesse dell'Allegato D della Parte quarta :

" omissis...Per le caratteristiche da H3 a H8, H10 e H11 si applicano i valori limite di cui al punto 4, mentre le caratteristiche H1, H2, H9, H12, H13 e H14 non devono essere prese in considerazione, in quanto mancano i criteri di riferimento sia a livello comunitario che a livello nazionale, e si ritiene che la classificazione di pericolosità possa comunque essere correttamente effettuata applicando i criteri di cui al punto 4.....Omissis "

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Pertanto il legislatore aveva dato una indicazione, ancorché non perfettamente coerente con la disciplina comunitaria in materia, di non considerare la caratteristica di pericolo "ecotossico". Con l'emanazione del prossimo recepimento nazionale della direttiva 2008/98/CE la caratteristica di pericolo "ecotossico" non potrà più essere trascurata, in quanto il legislatore comunitario ribadendo nell'Allegato III detta caratteristica di pericolo (H14 "Ecotossico"), riporta alle note dell'Allegato III stesso che l'attribuzione delle caratteristiche di pericolo "tossico", "molto tossico", "nocivo", "corrosivo", "irritante", "cancerogeno", "tossico per la riproduzione", "mutageno" ed "ecotossico" è effettuata secondo i criteri stabiliti nell'allegato VI della direttiva 67/548/CEE, e che, ove pertinente, si applicano i valori limite di cui agli allegati II e III della direttiva 1999/45/CE.

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Quindi, prima che entri pienamente in vigore in Italia la direttiva 2008/98/CE si rende necessario, fissare i criteri con cui assegnare le caratteristiche di pericolo per le quali la Commissione Europea non ha fissato i criteri stessi, ed in particolar modo per la caratteristica di pericolo "Ecotossico", stante che detta caratteristica di pericolo ben si adatta ad un rifiuto.

Nel presente parere, come già specificato integrazione del parere ISS del 5/7/2006 n. 036565, viene affrontata in particolare la problematica dell'assegnazione della caratteristica di pericolo "ecotossico" ai rifiuti contenenti idrocarburi di origine non nota o non più riconducibile ad una specifica classe di composti.

Di seguito si riportano le integrazioni in relazione al pericolo per l'ambiente (ecotossico) e le variazioni conseguenti all'applicazione del 1° Adeguamento al Progresso Tecnico (Regolamento 790/2009/CE) del regolamento CLP relative al pericolo per la salute umana.

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

PERICOLO PER LA SALUTE UMANA (Cancerogeno - H7)

Per quanta concerne la classificazione di un rifiuto con presenza di idrocarburi di origine non nota, si evidenzia che a partire dal 1/12/2010 anche per il Benzo[a]antracene (Carc. Cat. 2; R 45) si applica il limite specifico pari a 0,01%.

Pertanto a partire da tale data, anche per tale sostanza dovrà essere applicato detto limite specifico (0,01% = 100 mg/kg) ai fini della classificazione di un rifiuto come pericoloso (pericolo per la salute umana), ed in particolare per l'assegnazione della caratteristica di pericolo "cancerogeno - H7".

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

PERICOLO PER L'AMBIENTE (Ecotossico - H 14)

I criteri per la classificazione relativa alla pericolosità ambientale, secondo il D.Lgs. 65/2003 e succ. modifiche, non sono di immediata applicabilità ai rifiuti contenenti idrocarburi e tagli petroliferi riconducibili alle voci complesse derivate dal carbone e dal petrolio riportate nell'allegato VI del Regolamento CLP.

Nel caso in cui si conosca *a priori la tipologia di prodotto petrolifero contaminante* (solo uno specifico idrocarburo, oppure solo benzina, solo gasolio, ecc.), si può infatti ricavare la classificazione del rifiuto applicando i criteri del D.Lgs. 65/2003, tenendo conto dei limiti di concentrazione generici ivi riportati e richiamati in Tabella 1, oppure qualora applicabili - dei limiti specifici per le sostanze R50 e R50/53.

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Tabella 1

Classificazione del componente	Classificazione finale del rifiuto come H 14		
	R 50/53	R 51/53	R 52/53
R 50/53	$C \geq 25 \% \text{ p/p}$	$2,5 \leq C < 25 \% \text{ p/p}$	$0,25 \leq C < 2,5 \% \text{ p/p}$
R 51/53	--	$C \geq 25 \% \text{ p/p}$	$2,5 \leq C < 25 \% \text{ p/p}$
R 52/53	--	--	$C \geq 25 \% \text{ p/p}$

C = concentrazione del componente

Le classificazioni attualmente attribuite ai prodotti petroliferi commerciali più comuni sono le seguenti :

Tabella 2

Benzina	R 51/53	
Kerosene / gasolio	R 51/53	
Olio combustibile (in genere)		R 52/53
Estratti aromatici	R 51/53	
Olio base lubrificante, paraffine, petrolato, bitume	non classificati	

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Nella maggioranza dei casi la contaminazione da idrocarburi di un rifiuto non è riconducibile alla presenza di idrocarburi dei quali si conosce a priori l'identità, ma alla presenza generica di idrocarburi di origine e/o composizione non nota.

In questi casi non ci si può basare sulla classificazione di uno specifico prodotto commerciale. In generale, infatti, i prodotti petroliferi anche se non sono "prontamente" biodegradabili, sono comunque "inerentemente" biodegradabili (v. ad esempio i riferimenti citati nel Rapporto CONCAWE 01/54).

Per i prodotti a composizione complessa, come la maggioranza dei prodotti petroliferi commerciali, tale degradazione inizia naturalmente dai componenti più leggeri, per finire con quelli più pesanti, con molecole policicliche complesse. Nel tempo, quindi, le composizioni dei prodotti petroliferi riscontrabili nel rifiuto non corrisponderanno più a quelle iniziali, e quindi non è praticamente possibile fare ipotesi realistiche *a posteriori* sulla natura, composizione e classificazione dei prodotti originari. Per questo, l'attribuzione di determinate caratteristiche di pericolosità all'insieme degli idrocarburi presenti nel loro complesso nel rifiuto è in generale possibile solo riferendosi alla presenza di specifici idrocarburi e alle loro singole classificazioni.

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Anche in questi casi per ricavare la classificazione del rifiuto applicando i criteri del D.Lgs. 65/2003, si tiene conto dei limiti di concentrazione generici ivi riportati o, qualora applicabili, dei limiti specifici per le sostanze R50 e R50/53 secondo i criteri di cui alla Tabella 1.

Risulta quindi necessario ricercare i componenti presumibilmente presenti nel rifiuto sia come singoli idrocarburi sia come gruppi di idrocarburi, dotati di proprietà ecotossicologiche simili, ai quali si possa attribuire una stessa classificazione di pericolo per l'ambiente .

La Tabella 3 riporta in modo aggregato le classificazioni di pericolo per l'ambiente degli idrocarburi e delle classi di idrocarburi più comuni, come riportate dalla Tabella 3.2 dell'allegato VI del Regolamento CLP e successivi adeguamenti. Non sono stati presi in considerazione i componenti idrocarburici più leggeri ($C < 5$) la cui presenza nei rifiuti si può ritenere trascurabile a causa della loro elevata volatilità e della scarsa pericolosità ambientale.

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Tabella 3

Idrocarburi	Frasi di rischio R per l'ambiente		
	R 50/53	R 51/53	R 52/53
C5 (pentani)	R 50/53	--	--
C6 alifatici escluso cicloesano	--	R 51/53	--
Cicloesano	R 50/53	--	--
C7 alifatici	R 50/53	--	--
C8 alifatici	R 50/53	--	--
Aromatici C6 - C8 (benzene - toluene - xileni)	non classificati		
Cumene (C9)	--	R 51/53	--
Dipentene (C10)	R 50/53	--	--
Naftalene (C10)	R 50/53	--	--
IPA (classificati come pericolosi per l'ambiente; v. nota a)	R 50/53	--	--
Dibenzo[a,h]antracene (DBahA)	R 50/53 con limiti specifici (v. Tabella 4)		
Benzo[a]antracene (BaA)	R 50/53 con limiti specifici (v. Tabella 4)		

(a) I nove IPA riportati in Allegato 1, sez. B.

Tabella 4

Classificazione del componente (DBahA, BaA)	Classificazione finale del rifiuto come H14		
	R 50/53	R 51/53	R 52/53
R 50/53	$C \geq 0,25\% \text{ p/p}$	$0,025\% \leq C < 0,25\% \text{ p/p}$	$0,0025\% \leq C < 0,025\% \text{ p/p}$

C = concentrazione del componente

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

In base alle classificazioni riportate in Tabella 3 si possono individuare i seguenti quattro gruppi di idrocarburi.

- 1) Da C5 fino a C8 compreso: si può attribuire globalmente la classificazione R50/53 . Al fine di semplificare la procedura analitica si includono in questo gruppo anche i C6 alifatici (escluso cicloesano), adottando la classificazione R50/53, nonostante presentino una classificazione diversa (R51/53)
- 2) Idrocarburi aromatici C9 - C10 (cumene, dipentene e naftalene): sono determinati individualmente (v. Allegato 1, sez. A/b) e la classificazione è attribuita di conseguenza. Il naftalene può anche essere determinato nell'ambito della determinazione degli IPA (v. allegato 1, sez. B) .
- 3) IPA: sono espressi come somma totale e ad essi si attribuisce globalmente la classificazione R50/53 , tenendo presenti i limiti specifici per DBahA e BaA.
- 4) Idrocarburi con $C > 10$: sono espressi come somma si attribuisce prudenzialmente la classificazione R51/53.

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Sulla base di detti presupposti si riporta la procedura da seguire per la classificazione di un rifiuto contenente idrocarburi di origine non nota ai fini dell'assegnazione della caratteristica di pericolo "Ecotossico - H 14" .

La procedura implica l'analisi di diverse aliquote di un campione di rifiuto , al fine di determinare le concentrazioni degli idrocarburi presenti, riconducibili ai quattro gruppi suddetti. I metodi analitici che possono essere impiegati per queste determinazioni sono riportati in Allegato 1.

Per definire la classificazione finale del rifiuto, i quattro gruppi di idrocarburi sono considerati alla stessa stregua di sostanze, cioè come componenti individuali che partecipano al calcolo previsto dal D. lgs. 65/2003 (si riporta in allegato 2 uno stralcio del decreto che si riferisce a tale calcolo) .

Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Nell'applicazione del calcolo per la classificazione di pericolo per l'ambiente secondo il D. lgs. 65/2003, si deve in genere tenere conto dell'eventualità che una sostanza classificata come R50 o R50/53 sia caratterizzata da valori di CL₅₀ (pesci o dafnie o alghe) inferiori a 0,1 mg/l. Tale eventualità comporta l'abbassamento dei limiti di classificazione generici almeno di un fattore 10 (ad esempio se la CL 50 è compresa tra 0,01 e 0,1 mg/l la sostanza si classifica R50 a partire dal 2, 5%). Tale criterio è stato ripreso dal Regolamento CLP con l'introduzione di un fattore M moltiplicativo che conduce ad un analogo risultato, la valutazione dei dati di tossicità, relativi agli idrocarburi presenti in tabella 3 che sono privi di limiti specifici , non ha portato ad individuare valori di CL₅₀ inferiori a 0,1 mg/l permettendo così, oltre al raggruppamento sopradescritto, l'utilizzo degli stessi valori limite generici nella applicazione del calcolo (il che equivale a dire, secondo il nuovo sistema di classificazione del regolamento CLP, che i fattori M sono sempre pari a 1)

Allegato 1

Metodi analitici utilizzabili ai fini della classificazione del rifiuto

Abbreviazioni

COV Composti organici volatili

FIO Rivelatore a ionizzazione di fiamma

GC Gascromatografia

GC/MS Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa

HPLC Cromatografia liquida ad alta prestazione

IPA Idrocarburi policiclici aromatici

PID Rivelatore a fotoionizzazione

PLE *Pressurized liquid extraction*

Ai fini della classificazione di cui al presente parere, le sostanze e classi di sostanze da determinare nel rifiuto sono le seguenti:

- gli idrocarburi alifatici da C5 a C8;
- tre idrocarburi aromatici con C9-C10 (cumene, dipentene e naftalene);
- un set di nove IPA;
- gli idrocarburi con C>10.

Di seguito si indicano i metodi che possono essere impiegati per la loro determinazione.

Allegato 1

Metodi analitici utilizzati ai fini della classificazione del rifiuto

A) Determinazione degli idrocarburi alifatici da C5 a C8 e degli idrocarburi aromatici C9-C10

Campionamento e preparazione del campione

Si può fare riferimento al metodo ASTM 04547-06 [1] o al metodo MADEP [2].

Il metodo ASTM è applicabile ai COV con punto di ebollizione <200°C. Il metodo MADEP consente di determinare gli idrocarburi volatili con punto di ebollizione approssimativamente compreso tra 36°C e 220°C: in particolare, quelli alifatici fino al C12 e quelli aromatici fino al C10.

Il campionamento viene effettuato con l'apparecchiatura (carotatore o altro) che si ritiene più opportuna a seconda del tipo di materiale di cui è costituito il rifiuto. I COV vengono estratti dal campione di rifiuto con metanolo, mediante agitazione o sonicazione. Una aliquota dell'estratto viene aggiunta ad acqua reagente per essere analizzata in GC con il sistema Purge-and-Trap.

Dosaggio degli analiti

Può essere utilizzato il metodo MADEP [2]. Questo prevede l'impiego della GC con i due rivelatori PID e FID posti in serie, ed eventualmente della GC/MS.

Allegato 1

Metodi analitici utilizzati ai fini della classificazione del rifiuto

(a) idrocarburi alifatici C5-C8

Vengono definiti come idrocarburi alifatici C5-C8 tutti gli idrocarburi alifatici che eluiscono nella finestra temporale che va da 0,1 min prima del tempo di ritenzione del n-pentano a 0,1 min prima del tempo di ritenzione del n-nonano.

La quantificazione deve essere fatta con il FID, integrando l'intera area tra queste due sostanze a partire dalla linea di base (cioè, l'area include l'eventuale "gobba" non risolta).

La quantificazione viene effettuata impiegando come standard esterno una miscela tricomponente (n-pentano, 2-metilpentano e 2,2,4-trimetilpentano) di cui si calcola la risposta cumulativa. La concentrazione di idrocarburi nel campione così calcolata comprende gli eventuali idrocarburi aromatici eluenti entro la suddetta finestra temporale. Pertanto, ove rilevante ai fini della classificazione, le concentrazioni di tali idrocarburi aromatici vengono determinate con il PID e sottratte dalla concentrazione cumulativa degli idrocarburi. In mancanza di tale sottrazione, la concentrazione cumulativa degli idrocarburi alifatici C5-C8 viene riportata come "concentrazione non aggiustata".

Allegato 1

Metodi analitici utilizzati ai fini della classificazione del rifiuto

(b) idrocarburi aromatici C9-C10

I composti da determinare sono: cumene (o isopropilbenzene), dipentene e naftalene. Essi sono determinabili individualmente con il PID. Come standard esterni vengono usati i pertinenti composti puri.

L'integrazione dell'area relativa ad ogni picco viene fatta in linea di principio con il metodo "valle-valle", eventualmente modificato a giudizio dell'analista. In ogni caso l'eventuale "gobba" di cui alla sezione precedente *(a) non deve essere inclusa nell'integrazione dei singoli picchi.*

Ove rilevante ai fini della classificazione, se l'analista ritiene che la risposta gascromatografica con il PID possa essere sovrastimata per la presenza di interferenti, l'analisi va ripetuta - a fini di conferma del risultato - mediante GC/MS o altro metodo idoneo.

B) Determinazione degli IPA

I nove IPA da determinare sono quelli contrassegnati con frasi di rischio R per l'ambiente:

Benzo[a]antracene
Benzo[b]fluorantene (o benzo[e]acefenantrilene)
Benzo(j)fluorantene
Benzo[k]fluorantene
Benzo[a]pirene
Benzo[e]pirene
Crisene
Dibenzo[a,h]antracene
Naftalene

Come metodo di riferimento può essere usato quello descritto nella Norma europea UNI EN 15527 [3]. Tale metodo si basa su: estrazione con solvente degli IPA dal campione (mediante una delle seguenti tecniche: agitazione, sonicazione, Soxhlet, o PLE); eventuale purificazione dell'estratto mediante cromatografia su colonna di allumina o di gel di silice; analisi mediante GC/MS.

Allegato 1

Metodi analitici utilizzati ai fini della classificazione del rifiuto

Le matrici costituite da rifiuti possono contenere elevate quantità di contaminanti. Per questo motivo, l'analisi mediante GC/MS sembra essere più idonea rispetto a quella mediante HPLC (UNI EN 15527, *Introduction*). *Volendo tuttavia impiegare un metodo con analisi in HPLC, si può fare riferimento al metodo US EPA 8310 [4], il quale fa a sua volta riferimento ad altri metodi per la preparazione del campione, tutti disponibili online:*

estrazione in Soxhlet (metodo US EPA 3540C) o in ultrasuoni (US EPA 3550C). eventuale purificazione dell'estratto per cromatografia su gel di silice sia con le colonne standard che con le cartucce SPE (US EPA 3630C).

Nota 1. Con le colonne gascromatografiche convenzionali non è possibile separare i tre benzofluoranteni isomeri (b, l, k). Ai fini della classificazione di cui al presente parere, la concentrazione dei tre benzofluoranteni può essere determinata cumulativamente.

Nota 2. Con le colonne gascromatografiche convenzionali non è possibile separare il dibenzo[a,h]antracene (DBahA) dal suo isomero dibenzo[a,c]antracene (DBacA). Qualora la concentrazione del DBahA fosse determinante per la classificazione del rifiuto, è possibile risalire alla concentrazione del DBahA con uno dei due seguenti metodi:

(a) usare una colonna 5%-fenil, policarborano-silossano (HT5 o equivalente, 30 m) che separa parzialmente i due isomeri e consente di stimarne le concentrazioni relative;

(b) usare una colonna 50%-fenil, metilpolisilossano (60 m) con cui si separa il DBacA da un picco costituito da DBahA+indeno[1,2,3-cd]pirene; la concentrazione del DBacA così calcolata viene poi sottratta dalla somma DBahA+DBacA precedentemente ottenuta con la colonna convenzionale.

Allegato 1

Metodi analitici utilizzabili ai fini della classificazione del rifiuto

C) Determinazione degli idrocarburi con C>10

Ai fini del presente parere, e in accordo con quanto deciso dal Gruppo di lavoro "Idrocarburi" costituito presso l'ISPRA [5], si definiscono idrocarburi con C>10 l'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione, vengono rivelati in GC/FID in una finestra temporale che va dal tempo di ritenzione del n-decano a quello del *n-tetracontano* (esclusi).

Il metodo analitico è riportato nella Norma europea UNI EN 14039 [6].

Come per gli idrocarburi alifatici C5-C8, la quantificazione viene fatta integrando l'intera area tra queste due sostanze, a partire dalla linea di base (cioè, l'area include la "gobba" non risolta).

Come standard esterno viene usata una miscela costituita da due differenti tipi di olio minerale, ad es. un gasolio e un olio lubrificante, entrambi privi di additivi.

Procedura di valutazione dei pericoli per l'ambiente.

a) Ambiente acquatico

Metodo convenzionale per la valutazione dei pericoli per l'ambiente acquatico.

Il metodo convenzionale per la valutazione dei pericoli per l'ambiente acquatico tiene conto di tutti i rischi che un preparato può presentare per questo ambiente secondo le specifiche seguenti:

I preparati seguenti sono classificati pericolosi per l'ambiente:

1. e sono contrassegnati con il simbolo «N», l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e le frasi di rischio R50 e R53 (R50-53):

1.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 in una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione:

1.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 1.1. lettera a) o lettera b) se:

$$\sum [(P_{N,R50-53} / L_{N,R50-53})] \geq 1$$

DOVE 

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$L_{NR50-53}$ = è il limite R50-53 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, espresso in percentuale in peso;

2. e sono contrassegnati con il simbolo «N», l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e le frasi di rischio R51 e R53 (R51-R53) a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi del punto 1:

2.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 o R51-53 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione:

2.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 o R51-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 2.1, lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma [(P_{NR50-53} / L_{NR51-53}) + (P_{NR51-53} / L_{NR51-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

$L_{NR51-53}$ = è il limite R51-53 rispettivo fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53 o R51-53, espresso in percentuale in peso;

3. e sono contrassegnati con le frasi di rischio R52 e R53 (R52-R53), a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi dei punti 1 o 2;

3.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 o R51-53 o R52-53 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

3.2. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53, R51-53 o R52-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 3.1. lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma [(P_{NR50-53} / L_{R50-53}) + (P_{NR51-53} / L_{R51-53}) + (P_{NR52-53} / L_{R52-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

P_{R52-53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R52-53, presente nel preparato.

L_{R52-53} = è il limite R52-53 rispettivo, fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53 o R51-53 o R52-53, espresso in percentuale in peso;

4. e contrassegnati con il simbolo «N» l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e la frase di rischio R50, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi del punto 1;

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato II del D.M. 11 aprile 2001 del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

3.2. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53, R51-53 o R52-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 3.1. lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma [(P_{NR50-53} / L_{R50-53}) + (P_{NR51-53} / L_{R51-53}) + (P_{NR52-53} / L_{R52-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53 presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

P_{R52-53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R52-53, presente nel preparato.

L_{R52-53} = è il limite R52-53 rispettivo, fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53 o R51-53 o R52-53, espresso in percentuale in peso;

4. e contrassegnati con il simbolo «N» l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e la frase di rischio R50, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi del punto 1:

4.1. : preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R50 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate,

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 2) se la o le sostanze non figurano nell'allegato EI del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

4.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R50 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 4.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma (P_{NR50} / L_{NR50}) \geq 1$$

dove:

P_{NR50} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50, presente nel preparato.

L_{NR50} = è il limite R50 rispettivo fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50, espresso in percentuale in peso:

4.3. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R50 che non rispondono ai criteri di cui al punto 4.1 o 4.2 e contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 per le quali:

$$\Sigma [(P_{NR50} / L_{NR50}) + (P_{NR50-53} / L_{NR50})] \geq 1$$

dove:

P_{NR50} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50, presente nel preparato.

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50-53, presente nel preparato.

L_{NR50} = è il limite R50 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50 o R50-53, espresso in percentuale in peso;

5. e sono contrassegnati con la frase di rischio R52, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi dei punti 1, 2, 3 o 4;

5.1 i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R52 in una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte 3 del presente allegato (tabella 3) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

5.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R52 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 5.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma (P_{R52} / L_{R52}) \geq 1$$

dove:

P_{R52} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R52, presente nel preparato.

L_{R52} = è il limite R52 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R52, espresso in percentuale in peso.

6. e sono contrassegnati con la frase di rischio R53, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi dei punti 1.2 o 3;

6.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R53 per una concentrazione singola pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 4) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

6.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 6.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma (P_{R53} / L_{R53}) \geq 1$$

dove:

P_{R53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R53, presente nel preparato.

L_{R53} = è il limite R53 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R53, espresso in percentuale in peso:

6.3. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R53 non rispondenti ai criteri di cui al punto 6.2 e contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53, R51-53 o R52-53 per le quali:

$$\Sigma [(P_{R53} / L_{R53}) + (P_{NR50-53} / L_{R53}) + (P_{NR51-53} / L_{R53}) + (P_{R52-53} / L_{R53})] \geq 1$$

dove:

P_{R53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R53, presente nel preparato.

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

P_{R52-53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R52-53, presente nel preparato.

L_{R53} = è il limite R53 rispettivo fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R53 o R50-53 o R51-53 o R52-53, espresso in percentuale in peso:

Parere ISS n. 29320 del 16/05/2008 sulla classificazione dei rifiuti pericolosi corrosivi e irritanti

- Per la classificazione di un rifiuto contenente sostanze corrosive e /o irritanti si procederà con la ricerca delle sostanze classificate tali ai sensi della disciplina comunitaria in materia di sostanze e preparati pericolosi.
Tuttavia sarà necessario anche valutare il pH, in particolare se si presume che esso possa essere superiore a 11,5 (pH estremo)
- Ove la determinazione della concentrazione delle sostanze pericolose presenti sia inferiore alle concentrazioni limite previste nell'Allegato D Parte IV del D.Lgs 152/2006, ma sia noto che essi esibiscono un pH estremo ($\text{pH} > 11.5$), si ritiene che non sia possibile classificare detto rifiuto comunque non pericoloso, bensì sarà necessario procedere a quanto riportato nel successivo punto, al fine di valutare la potenziale caratteristica di corrosivo o irritante, in base al pH esibito.

La determinazione della riserva acida o alcalina mediante il metodo descritto nella pubblicazione di J.R.Young et.al. (1988) su “Toxic in vitro” è prevista per confermare il potere corrosivo della sostanza inizialmente evidenziato da valori estremi di pH ($\text{pH} > 11,5$).

Questa interpretazione dei criteri per la classificazione è stata ripresa anche dal sistema armonizzato per la classificazione (GHS) in via di trasposizione in regolamento del Consiglio. Non risulta invece condivisa la possibilità di utilizzare il parametro della riserva acida/alcalina per applicare la classificazione di irritante. Di conseguenza un risultato della riserva alcalina inferiore al valore necessario per la classificazione come corrosivo rende necessario lo svolgimento di ulteriori prove.

In accordo con i principi del REACH e allo scopo di limitare il più possibile l'uso di animali da laboratorio viene richiesto di effettuare un test di corrosione in vitro.

Corrosione:

La autorità competente europea ha accettato i seguenti saggi in vitro per la corrosione cutanea: (TER) Saggio della resistenza elettrica (OECD TG 430) e il modello di pelle umana (OECD TG 431) che sono già presenti nell'allegato V della Direttiva 67/548 come metodo B40 "Corrosione cutanea". Il metodo B40 è stato adottato nel Febbraio 2000 ed è pronto per essere aggiornato e revisionato secondo le linee guida 430 e 431 nel 30° Adeguamento al Progresso Tecnico .

I modelli di pelle umana correntemente accettati sono : Epiderm, Episkin, Skinethic.

Un risultato positivo di tale saggio porta alla applicazione della classificazione come corrosivo.

In caso di risultato negativo si può supporre che il materiale in questione esibisca comunque caratteristiche di "Irritanti" e quindi viene richiesto di effettuare un test di irritazione cutanea in vitro.

Irritazione cutanea

Tra i saggi in vitro sono disponibili al momento i modelli Episkin, Epiderm e SIFT= mouse skin integrità function test.

Tra questi il modello Episkin è stato sottoposto a validazione da ECVAM per l'inserimento nel Regolamento della Commissione "Metodi di Saggio" di prossima adozione e anche ai fini della contemporanea adozione come linea guida OCSE. Infatti la rapida validazione e adozione di metodi in vitro è una priorità per la Commissione Europea in riferimento alla applicazione della Direttiva Cosmetici e del REACH e in accordo con la Direttiva del Consiglio 86/609/EEC che recita: " un esperimento non deve essere effettuato se è ragionevolmente e praticamente disponibile un altro metodo, che non prevede l'uso di animali, scientificamente soddisfacente per ottenere il risultato cercato".

Riguardo al metodo Episkin (Irritazione cutanea in vitro) c'è una sufficiente evidenza che sia adatto a distinguere sostanze (ad elevato grado di purezza) irritanti da non-irritanti. Sono invece necessari studi ulteriori per verificarne la applicabilità a sostanze lievemente irritanti oppure a miscele, come possono essere, in generale, considerati i rifiuti.



CONCLUSIONI

Il saggio Episkin, di recente validazione, non è stato ancora formalmente adottato.

Rimane la perplessità della applicabilità di questi metodi a miscele complesse come possono essere rifiuti o altro, che non è stata ancora sufficientemente investigata.

Non risultano a tutt'oggi laboratori situati nel territorio nazionale in grado di effettuare tali saggi secondo i principi di Buona Pratica di Laboratorio, come richiesto da regolamento REACH e comunque come necessario per assicurare le qualità dei risultati ottenuti.

In base a tali considerazioni, qualora il calcolo della riserva acida/alcalina faccia escludere il potere corrosivo, ma faccia supporre un potere irritante, in base al pH estremo esibito, si ritiene opportuna la classificazione come irritante in via cautelativa, con frasi di rischio R36/38.