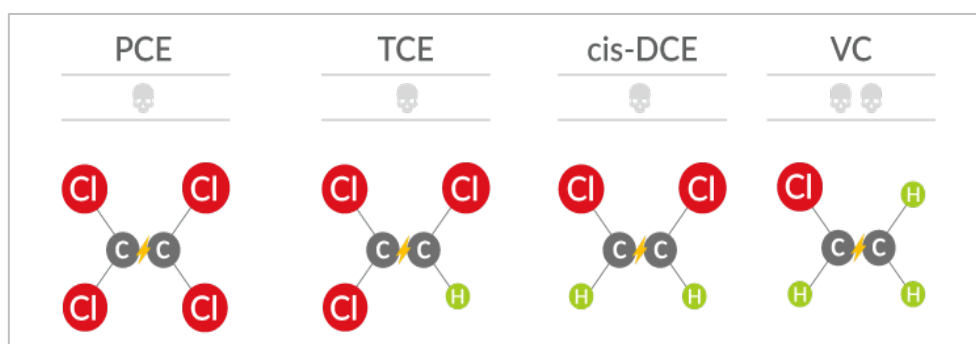


Attualità

LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE NELLA LISTA DELL'ECHA. Nota 4 - I composti clorurati alifatici da C1 a C3 atomi di carbonio

Ferruccio Trifirò

In questa nota sono riportati i clorurati del metano, dell'etano, dell'etilene, del propano e del propilene presenti nelle diverse liste dell'ECHA (Agenzia Europea della Chimica), nell'ambito della direttiva Reach, per evidenziare quali sono le sostanze la cui presenza è proibita o permessa solo a bassa concentrazione nei prodotti sul mercato e quindi utilizzabili solo come intermedi.



Nelle prime tre note è stata esaminata la tossicità di tre classi di molecole presenti nelle liste dell'ECHA [1-3] nell'ambito della Direttiva Reach e che sono anche sotto accusa della società, come famiglie di sostanze tossiche; in questa quarta nota si tratterà la famiglia delle paraffine e delle olefine clorurate da 1 a 3 atomi carboni, dove molti di questi clorurati sono sotto accusa di essere i maggiori inquinanti delle acque sotterranee. Questi clorurati sono stabili non sono miscibili con l'acqua e sono più densi, e l'accusa è che si accumulano nelle zone più profonde dei sistemi acquiferi e nei terreni, inoltre molti di questi clorurati sono molto tossici per il genere umano e per il sistema acquatico [4-8]. Sono emblematici i titoli di due pubblicazioni relative a queste sostanze di L. Campanella e dell'Arpa Piemonte: Solventi clorurati nel suolo: come liberarsene? [4]; Studio sulla contaminazione diffusa da solventi clorurati nelle acque sotterranee [5]. Inoltre, in questa famiglia sono presenti tre sostanze inquinanti storiche: il cloruro di vinile che è stato una delle prime molecole considerate cancerogene; il cloroformio utilizzato nel passato come anestetico negli ospedali; e la trielina che era molto utilizzata come smacchiatore e sgrassatore di indumenti domestici. Inoltre, i clorurati sono sotto accusa, da parte della società non solo per la loro tossicità, ma anche per la pericolosità della loro produzione. Le reazioni di clorurazione sono fra le reazioni più pericolose per la loro esotermicità, per il pericolo di "run-away", perché sono sintetizzate in gran parte con cloro, reagente molto tossico e per la presenza di sottoprodotti tossici che possono essere dispersi nell'ambiente durante la loro produzione.

Le molecole riportate in questa nota sono quelle presenti nelle seguenti liste dell'ECHA nell'ambito della Direttiva Reach: la "Candidate List" [9], l'"Authorization List" [10] e la "Restriction List" [11], queste sono le liste delle sostanze sotto controllo perché tossiche; la lista

delle sostanze "CoRAP" [12] che per adesso sono considerate poco pericolose, ma che sono sotto analisi di una nazione Europea per essere eventualmente trasferite nelle prime tre liste; la "Registration List" dove sono presenti tutte le sostanze utilizzate in Europa comprese quelle meno tossiche e la "Preregistration List" [13], dove sono presenti le sostanze che sono state registrate da una sola azienda e non sono ancora presenti o poco presenti nei prodotti in Europa. Per avere maggiori informazioni sulle singole sostanze riportate in questa nota basta scrivere il loro nome in inglese ed aggiungere "Substance Information ECHA". Le sostanze descritte in questa nota sono utilizzate in gran parte, come solventi, propellenti e refrigeranti per la loro scarsa infiammabilità e come intermedi per la loro reattività dovuta alla presenza di cloro e /o alla presenza del doppio legame.

Clorurati C1

Il CH_3Cl (cancerogeno di cat. 2 e STOT Re 2) è presente nella lista delle sostanze CoRAP, nel passato era utilizzato come refrigerante, mentre il maggiore uso attuale è nella produzione di polimeri silicici. Il CH_2Cl_2 (cancerogeno di cat. 2 e mutageno di cat. 2) è presente nella lista delle sostanze CoRAP, ed è anche presente nella "Restriction List" e le restrizioni al suo uso sono le seguenti: non può essere presente in concentrazioni uguale o $>0,1\%$ in "paint stripper", ma può essere utilizzato in "paint stripper" nell'industria, con impianti di ventilazione e indumenti protettivi del personale. Questo clorurato è utilizzato essenzialmente come solvente



nell'industria farmaceutica e chimica. Il CHCl_3 (STOT Re1, canc. di cat. 2 e tossico per la riproduzione di cat. 2), noto come cloroformio, è presente nella "Restriction List" e le restrizioni alla sua presenza nei prodotti sono le seguenti: non può essere presente nei prodotti sul mercato in concentrazione uguale o $>0,1\%$, ma può essere utilizzato in ambienti industriali, con esclusione dell'industria cosmetica, farmaceutica e veterinaria. Questo clorurato nel passato era utilizzato in medicina come anestetico, ora è utilizzato come solvente per rimuovere grassi ed oli e come insetticida. Il CCl_4 (distruttore dell'ozono stratosferico di cat. 1) è sotto

restrizione al suo uso in tutto il mondo, da parte del Protocollo di Montreal, e per questo può solo essere solo utilizzato come intermedio e agente di processo nell'industria, ad eccezione dell'industria farmaceutica, veterinaria e cosmetica, e per questo non c'è stato bisogno di metterlo in restrizioni nell'ambito del REACH. Il CCl_4 è anche STOT Re1 (ossia presenta tossicità acuta verso organi bersaglio a seguito di esposizione ripetuta e prolungata), è presente nella lista delle sostanze CoRAP per essere soggetto ad ulteriori restrizioni ed è usato come solvente e diluente nell'industria meccanica ed elettrica.

Clorurati dell'etano

Il "Cloroetano" (canc. di cat. 2) è presente solo nella "Registration List" ed è usato essenzialmente come intermedio in particolare per produrre la metilcellulosa. L'"1,1-dicloroetano", non è tossico ed è presente nella "Preregistration List". L'"1,2-dicloroetano" è presente nella lista delle sostanze SVHC, perché cancerogeno di cat. 1B, ed è stato inserito anche nell'"Authorization List" e già da molti anni occorre un'autorizzazione per il suo uso all'interno dei prodotti sul mercato ed è praticamente solo utilizzato per produrre il cloruro di vinile. L'"1,1,1-tricloroetano" (metilcloroformio) è un distruttore dell'ozono stratosferico di cat. 1 e per questo è soggetto a restrizioni nei prodotti sul mercato da parte del Protocollo di Montreal. Questo clorurato essendo distruttore dell'ozono non ha avuto bisogno di ulteriori restrizioni da parte dell'ECHA

ed adesso è utilizzato essenzialmente come monomero in particolare per produrre il cloruro di vinilidene (1,1-dicloroetilene), mentre nel passato era utilizzato come solvente.

Altri quattro clorurati dell'etano, utilizzati essenzialmente nel passato come solventi, sono presenti nella "Restriction List" ed hanno forti restrizioni alla loro presenza nei prodotti e sono i seguenti: l'"1,1,2-tricloroetano" (canc. cat. 2), l'"1,1,1,2 tetracloroetano" (provoca danni agli



occhi di cat. 1 e canc. cat. 2), l'"1,1,1,2 tetracloroetano" (provoca danni agli occhi di cat. 1 e canc. cat. 2), l'"1,1,2,2- tetracloroetano" (presenta tossicità acuta di cat. 1 ed è quindi letale se inalato e se va a contatto con la pelle ed è canc. di cat. 2 ed il "pentaclordioetano" (STOT RE1 e canc. di cat. 2). Le restrizioni per tutti questi quattro cloroetani sono le seguenti: non possono essere presenti nei prodotti sul mercato in concentrazione uguale o >0,1%, ma possono essere utilizzati in ambienti industriali, con esclusione dell'industria cosmetica, farmaceutica e veterinaria. L'"Esacloroetano" (presenta tossicità acuta e cronica di cat.1 per gli organismi acquatici ed è canc. di cat. 2) è presente nella "Restriction List" ed è soggetto alla restrizione che non può essere usato per la produzione di metalli non ferrosi. Questo clorurato è utilizzato per inibire l'esplosività del metano, per generare fumo nelle bombe,

e nella produzione di metalli e leghe per rimuovere le impurità dai metalli fusi e recuperare metalli dai minerali, ma adesso è stato proibito in Europa l'uso per trattare metalli non ferrosi.

Clorurati dell'etilene

Il "cloruro di etilene" (cloruro di vinile), nonostante sia cancerogeno di cat. 1A, non è nella lista delle sostanze SVHC, perché è essenzialmente utilizzato per produrre PVC e già da molti anni prima della direttiva Reach è proibita la sua presenza nei prodotti e nell'ambiente (il limite di un 1ppb). Comunque è stato inserito nella "Restriction List" solo per vietare il suo uso come propellente per aerosol. Il cloruro di vinile è stato una delle prime sostanze chimiche ad essere considerate cancerogene ed è stata la seconda sostanza chimica introdotta nella "Restriction List" da parte dell'ECHA. Fino agli anni Settanta le concentrazioni ammesse medie di CVM per una settimana lavorativa (TLV TWA) negli ambienti di lavoro erano state di 500 ppm, ulteriormente ridotte nel 1974, dopo che nel 1973 era stato stabilito che era cancerogeno dall'oncologo bolognese Cesare Maltoni la concentrazione limite nell'ambiente è stata portata fino all'attuale valore di 1ppm. L' 1,1-dicloroetilene (canc. di cat. 2) è presente nella "Restriction List" con le seguenti restrizioni: non può essere presente nei prodotti sul mercato in concentrazione uguale o >0,1%, ma può essere utilizzato in ambienti industriali, con esclusione dell'industria cosmetica, farmaceutica e veterinaria. Questo clorurato è adesso utilizzato essenzialmente come monomero per produrre polimeri e copolimeri con altri monomeri. Il cis-1,2-dicloroetilene ed il trans-1,2-dicloroetilene non sono tossici e sono presenti nella "Preregistration List". Il "Tricloroetilene" (canc. di cat.1B ed anche mutag. di cat. 2), noto anche come trielina, è una sostanza SVHC ed è inserito anche nell'"Authorization List" e già da molti anni occorre un'autorizzazione per il suo uso all'interno dei prodotti sul mercato. Questo clorurato era utilizzato come solvente nelle lavanderie a secco e nell'uso domestico, ma adesso è utilizzato essenzialmente a livello industriale per pulire fibre e tessuti, per sgrassare pezzi di metallo e plastiche e per pulire le pelli. Il "Tetracloroetilene" (canc. di cat. 2 ed è anche sotto valutazione come distruttore endocrino) per adesso è presente solo nella lista delle sostanze CoRAP ed è utilizzato come solvente nelle lavanderie a secco e nello sgrassaggio dei metalli.

Clorurati del propano

Non tutti i clorurati del propano sono presenti nelle liste dell'ECHA, perché non sono utilizzati in Europa, e non c'è intenzione per adesso da parte almeno di una azienda di volerli utilizzare. L'"1-cloropropano" ed il "2-cloropropano" non sono tossici e sono presenti solo nella "Registration List" e sono usati solo come reagenti nell'industria. L'"1,3-dicloropropano" (irritante per pelle e per gli occhi di cat.2) è presente solo nella "Registration List" ed usato come intermedio e come solvente. L'"1,1-dicloropropano" (canc. di cat. 2, irritante per gli occhi e la pelle di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". Il "2,2-dicloropropano" non è tossico ed è presente nella "Preregistration List". L'"1,2-dicloropropano" (canc. di cat. 1B) è solo presente nella "Registration List" ed è utilizzato essenzialmente come intermedio. L'"1,2,3-tricloropropano" è una sostanza SVHC (canc. di cat. 1B e tossico per la riproduzione di cat. 1B) ed è utilizzato in Europa essenzialmente nell'industria come intermedio chimico e come agente reticolante nella sintesi di polisolfuri. L'"1,1,2-tricloropropano" e l'"1,2,2-tricloropropano" non sono tossici e sono presenti nella "Preregistration List". L'"1,1,2,3-tetracloropropano" (irritante per la pelle e per gli occhi di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". L'"1,1,1,2-tetracloropropano" non è tossico ed è presente nella "Preregistration List". L'"1,1,1,3-tetracloropropano" e l'"1,2,2,3-tetracloropropano" (irritanti per la pelle e per gli occhi di cat. 2) sono presenti nella "Preregistration List". L'"1,1,1,2,3-pentacloropropano" (mutageno di cat. 2, tossico per riproduzione di cat. 2, irritante per la pelle e per gli occhi di cat. 2) è solo presente nella "Registration List" ed è utilizzato come intermedio nell'industria e nel manifatturiero.



L'"1,1,2,2,3-pentacloropropano" e l'"1,1,1,2,3,3-esacloropropano" non sono tossici e sono presenti nella "Preregistration List". L'"1,1,1,2,2,3,3-eptacloropropano" (irritante per la pelle e per gli occhi di cat. 2) è presente nella "Preregistration List".

Clorurati del propilene

L'"1-cloropropilene" (irritante per la pelle e gli occhi di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". Il "2-Cloropropilene" (irritante per gli occhi di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". Il "3-cloropropilene" (presenta tossicità acquatica acuta di cat. 1 ed è mutageno e canc. di cat. 2) è presente nella Registration List ed è usato solo come intermedio nell'industria e nel manifatturiero. Il "cis-1,3-dicloropropilene" (tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1, tossicità di cat. 1 se respirato - e se a contatto con la pelle di cat. 1) è presente nella "Registration List" ed è usato solo nell'industria come intermedio. Il "trans-1,3-dicloropropilene" (tossico per aspirazione di cat. 1 e per la pelle di cat. 1) è presente nella "Registration List" ed è usato come intermedio nell'industria e nel manifatturiero. L'"1,1-dicloropropilene" non è tossico ed è presente nella "Preregistration List". Il "2,3-dicloropropilene" (irritante per gli occhi di cat. 1 e mut. di cat. 2) è presente solo nella "Registration List" ed è usato come intermedio nell'industria e nel manifatturiero. L'"1,2,3-tricloropropilene" (tossicità acuta di cat. 2 ed irritante per gli occhi e per la pelle di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". L'"1,1,3-tricloropropilene" (irritante per gli occhi e per la pelle di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". L'"1,1,2,3-tetracloropropilene" (presenta tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico di cat. 1 e irritante per gli occhi e la pelle di cat. 2) è presente nella "Preregistration List". L'"1,2,3,3-tetracloropropilene" non è tossico ed è presente nella "Preregistration List". L'"1,1,3,3-tetracloropropilene" (irritante per gli occhi di cat. 2) è presente solo nella "Registration List" ed è usato come intermedio nell'industria. L'"1,1,2,3,3-pentacloropropilene" non è tossico ed è presente nella "Preregistration List". L'"Esacloropropilene" (presenta tossicità acuta di cat. 2 ed è irritante per gli occhi e la pelle di cat. 2) è presente nella "Preregistration List".

Conclusione

I clorurati esaminati in questa nota sono stati suddivisi in questo paragrafo in base sia alla loro grado di tossicità e al tipo di collocazione nelle liste dell'ECHA. I clorurati definiti altamente tossici sono quelli che presentano tossicità di qualsiasi tipo di categoria 1, quelli con bassa tossicità sono quelli che presentano tossicità di categoria 2 e quelli non tossici sono quelli che presentano tossicità di categoria >2. In base alla loro tossicità e alla posizione nelle liste dell'ECHA i clorurati esaminati in questa nota sono stati suddivisi nei seguenti gruppi: clorurati altamente tossici soggetti a restrizioni; clorurati altamente tossici soggetti a restrizioni come famiglia dei cancerogeni di cat. 1A e cat. 1B e nominalmente soggetti anche ad una specifica restrizione; clorurati altamente tossici non soggetti a restrizioni; clorurati con bassa tossicità soggetti a restrizioni; clorurati con bassa tossicità non soggetti a restrizioni.

Clorurati altamente tossici soggetti a restrizioni

In questo gruppo sono riportati i clorurati altamente tossici che sono nella lista delle sostanze SVHC e nell' "Authorization List" o sono presenti nella "Restriction List" nominalmente o all'interno di una famiglia di tossicità acuta o soggetti a restrizioni perché presenti nella lista delle sostanze che devono sottostare al Protocollo di Montreal. Ci sono clorurati che sono cancerogeni di cat. 1B e per questo sono nella lista delle sostanze SVHC e sono stati inseriti anche nell' "Authorization List" da molti anni e sono i seguenti: 1,2- dicloroetano e tricloroetilene, Altri tre clorurati che non sono cancerogeni di cat. 1B, ma presentano diverse tossicità di cat.1 (non cancerogeni) sono presenti nella Restriction List e soggetti a restrizioni nella loro concentrazione nei prodotti sul mercato e sono: CHCl₃, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano e pentacloroetano. Inoltre, ci sono due clorurati che presentano tossicità di cat. 1 per l'ozono stratosferico e sono soggetti a restrizioni al loro uso in tutto il mondo in base al protocollo di Montreal e per questo non è stato necessario per l'ECHA fare altre restrizioni, secondo la direttiva REACH e sono: il CCl₄ e 1,1,1-tricloroetano. Infine ci sono clorurati che sono cancerogeni di cat. 1A e cat. 1B che non sono stati soggetti a restrizioni nominalmente nelle liste dell'ECHA, ma per la loro tossicità sono presenti nella posizione 28 nella "Restriction List" nella famiglia delle sostanze cancerogene di cat. 1A e cat. 1B e per questo non possono essere presenti nei prodotti sul mercato e sono : 1-cloroetilene, 1,2-dicloropropano e 1,2,3-tricloropropano (che è anche una sostanza SVHC).

Clorurati altamente tossici soggetti a particolari restrizioni

Ci sono due clorurati altamente tossici che sono presenti nominalmente nella "Restriction List" solo per una particolare applicazione, oltre che essere presenti all'interno della famiglia dei cancerogeni e sono : il "cloruro di vinile" che non può essere utilizzato come propellente negli aerosol; l' "esacloroetano" che non può essere utilizzato nella produzione di metalli non ferrosi.

Clorurati altamente tossici non soggetti a restrizioni

Ci sono clorurati altamente tossici (che non sono cancerogeni, mutageni o tossici per il sistema riproduttivo) che per adesso non hanno nessuna restrizione, questo perché sono utilizzati solo come intermedi nell'industria e nel manifatturiero o sono solo presenti nella "Preregistration List" e sono i seguenti: 3-cloropropilene, 2,3-dicloropropilene, 1,3-cis e 1,3 trans-dicloropropilene; mentre l'1,1,2,3-propilene non è soggetto a restrizioni perché è solo presente nella Preregistration List.

Clorurati a bassa tossicità soggetti a restrizioni

Ci sono clorurati che sono presenti nella "Restriction List" pur presentando bassa tossicità e che sono soggetti a restrizioni al loro uso nei prodotti sul mercato. E' utile sottolineare che nelle tre famiglie di sostanze riportate nelle tre note precedenti, nella "Restriction List" erano presenti

essenzialmente sostanze altamente tossiche, mentre molti clorurati da C1 e C3 atomi di carbonio presenti nella "Restriction List" sono sostanze di bassa tossicità (cancerogene di cat. 2) e sono: 1,1,2-tricloretoano e 1,1-dicloroetilene. Questi clorurati sono stati inseriti nella "Restriction List" perché sono sostanze volatili, usate in grande quantità con dispersione nell'ambiente e quindi ad alto rischio.

Clorurati a bassa tossicità presenti nella lista delle sostanze CoRAP

Alcuni clorurati che presentano bassa tossicità sono stati inseriti nella lista delle sostanze CoRAP, per essere valutati per un possibile inserimento nella "Restriction List" e sono i seguenti: CH₃Cl, tetracloroetilene e CH₂Cl₂ che ha già una restrizione particolare quella che non può essere utilizzato nei "paints strippers".

Clorurati con bassa tossicità non soggetti a restrizioni

Ci sono diversi clorurati che presentano bassa tossicità che non hanno nessuna restrizione, come i precedenti, perché sono utilizzati solo come intermedi nell'industria o nel manifatturiero o sono solo per adesso nella "Preregistration List". I clorurati di questo gruppo che sono utilizzati in Europa e quindi presenti nella "Registration List" e non presenti nei prodotti ed utilizzati solo come intermedi nell'industria sono: Cloroetano; 1,3-dicloropropano; 1,1,1,2,3-pentacloropropano; 1,1,3,3-tetracloropropilene. I clorurati con bassa tossicità che non hanno nessuna restrizione perché non utilizzati ancora in Europa e presenti nella "Preregistration List" sono i seguenti: 1,1-dicloropropano, 1,1,2 e 1,2,2 tricloropropano, 1,1,2,3-tetracloropropano, 1,1,1,3 e 1,2,2,3-tetracloropropano, 1,1,1,2,2,3,3-epptacloropropano, 1-cloropropilene, 2-cloropropilene, 1,2,3-tricloropropilene, 1,1,3-tricloropropilene ed esacloropropilene.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2020, **7**(5), 15.
- [2] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(1), 4.
- [3] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(2), 11.
- [4] [L. Campanella, Solventi clorurati nel suolo: come liberarsene?, La Chimica e la Società, 31 maggio 2015.](#)
- [5] [Documentazione e dati ambientali Studio della contaminazione diffusa da solventi clorurati nelle acque sotterranee \(Arpa Piemonte\)](#)
- [6] <https://www.eurolabanalysis.com/news/paraffine-clorurate.html>
- [7] [Trielina? Una sostanza di cui sbarazzarsi al più presto \(chimicaeindustria.it\)](#)
- [8] <https://www.desotec.com/it/carbonologia/casi/rimozione-di-cov-clorurati-nel-settore-farmaceutico>
- [9] [Elenco delle sostanze estremamente preoccupanti candidate all'autorizzazione - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [10] [Elenco di autorizzazioni - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [11] [Elenco di restrizioni - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [12] [Valutazione delle sostanze - CoRAP - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [13] [Sostanze preregistrate - ECHA \(europa.eu\)](#)