

# POLIBROMODIFENILETERI (PBDE). MICROINQUINANTI ORGANICI

**INAIL**

Informazioni e dati per una gestione sicura

**2020**



**COLLANA RICERCHE**



# POLIBROMODIFENILETERI (PBDE). MICROINQUINANTI ORGANICI

**INAIL**

Informazioni e dati per una gestione sicura

**2020**

Pubblicazione realizzata da

**Inail**

Dipartimento innovazioni tecnologiche  
e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici

**Autori**

Elisabetta Bemporad<sup>1</sup>, Simona Berardi<sup>1</sup>, Sabrina Campanari<sup>1</sup>, Alessandro Ledda<sup>1</sup>, Paolo Napolitano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Inail, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici

**Illustrazioni**

Alessandro Ledda, Sabrina Campanari

**per informazioni**

**Inail** - Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti,  
prodotti e insediamenti antropici  
via Roberto Ferruzzi, 38/40 - 00143 Roma  
dit@inail.it  
**www.inail.it**

© 2020 Inail

ISBN 978-88-7484-629-6

Gli autori hanno la piena responsabilità delle opinioni espresse nella pubblicazione, che non vanno intese come posizioni ufficiali dell'Inail.

Le pubblicazioni vengono distribuite gratuitamente e ne è quindi vietata la vendita nonché la riproduzione con qualsiasi mezzo. È consentita solo la citazione con l'indicazione della fonte.

## Premessa

Gli inquinanti organici persistenti (POP) sono un gruppo di sostanze chimiche riconosciute da tempo come una minaccia globale per la salute umana e l'ambiente. Occorre quindi tutelare queste ultime, limitando la diffusione dei POP.

A tale scopo la Convenzione di Stoccolma, adottata nel 2001 ed entrata in vigore nel 2004, disciplina l'eliminazione dei POP o, in attesa di trovare validi sostituti, la restrizione dell'uso e, soprattutto per i POP non intenzionali, la prevenzione e riduzione delle emissioni in tutte le matrici ambientali e nei rifiuti. I rifiuti costituiti, contenenti o contaminati da POP sono conseguentemente regolamentati nell'ambito della convenzione di Basilea sul controllo dei movimenti transfrontalieri di rifiuti pericolosi e sul loro smaltimento, adottata nel 1989 ed entrata in vigore nel 1992.

Le Convenzioni di Stoccolma e Basilea costituiscono uno strumento dinamico, soggetto a continue implementazioni. In particolare, tra il 2009 ed il 2017, sono stati introdotti nella lista dei POP regolamentati i polibromodifenileteri (POP-BDE), una classe di composti bromurati piuttosto ampia e di utilizzo diffuso fin dagli anni '60, principalmente come ritardanti di fiamma nei materiali plastici, in apparecchiature elettriche ed elettroniche, negli arredi, in tappeti ed imbottiture, negli interni di automobili ed aerei, in materiali tessili, nel settore edilizio e in altri prodotti.

Il Dipartimento innovazioni tecnologiche (DIT) dell'Inail ha partecipato dal 2014, su mandato del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare (MATTM), al gruppo di lavoro internazionale (SIWG) per lo sviluppo delle linee guida tecniche (TG) per la gestione compatibile con la salute umana e l'ambiente dei rifiuti costituiti, contenenti o contaminati da POP. Nel SIWG sono rappresentate tutte le parti interessate in ambito internazionale, dalle istituzioni governative e scientifiche di ciascun paese aderente alle Convenzioni, alle associazioni di categoria e alle onlus.

Con tali premesse il DIT ha realizzato la presente pubblicazione che, attraverso schede di sintesi, vuole fornire una panoramica su identità chimica e commerciale, usi e produzione consentiti sia in passato che attualmente ed infine il relativo potenziale di esposizione attraverso la contaminazione ambientale da POP-BDE. Lo scopo è quello di rendere disponibili, in forma aggregata ed immediatamente fruibile, informazioni e dati utili all'individuazione dei rischi per la salute umana e l'ambiente associati a tali inquinanti e quindi all'adozione di idonei interventi di prevenzione a tutela dei recettori esposti, inclusi i lavoratori che operano nella gestione dei rifiuti e dei suoli contaminati da POP-BDE. È infatti in tali ambiti che, a partire da divieti e restrizioni su produzione ed uso degli stessi POP-BDE, le criticità si trasferiscono, per poi ridursi progressivamente grazie agli effetti delle azioni previste dalle Convenzioni e dai relativi strumenti di attuazione.

Partendo dal quadro normativo che regola o vieta l'uso e la produzione dei POP-BDE e da informazioni sul loro impatto sulla salute umana e l'ambiente, le schede illustrano le metodiche di campionamento, analisi e monitoraggio, le tecniche migliori per il trattamento dei rifiuti che li contengono o ne sono contaminati, inclusi i terreni provenienti da siti inquinati, e concludono con cenni alle tecniche emergenti per la bonifica di suoli che ne sono contaminati. Tali informazioni e dati sono forniti in via generale per la famiglia dei POP-BDE, per poi scendere in un maggior dettaglio sugli aspetti specifici riferiti alle singole miscele commerciali e sono funzionali soprattutto ad individuare i settori e le lavorazioni in cui può configurarsi un'esposizione dei lavoratori.

Carlo De Petris  
*Direttore del Dipartimento innovazioni  
tecnologiche e sicurezza degli impianti,  
prodotti e insediamenti antropici*



# Indice

<b>Abbreviazioni</b>	7
<b>Unità di misura</b>	9
<b>Introduzione</b>	11
<b>1. Informazioni generali sui POP-BDE</b>	13
1.1. Polibromodifenileteri-PBDE	13
1.2. Quadro normativo: bandi, restrizioni e deroghe	15
1.3. Usi e produzione delle miscele commerciali di PBDE	15
1.4. Impatto dei POP-PBDE sulla salute umana e sull'ambiente	18
1.4.1. Cenni agli effetti sulla salute	18
1.4.2. Cenni al destino ambientale	19
1.5. Campionamento, analisi e monitoraggio	20
1.6. Tecniche ESM per il trattamento di rifiuti contenenti POP-BDE	22
1.7. Emissioni durante il trattamento di rifiuti contenenti POP-BDE	24
1.8. Cenni alle tecniche emergenti per la bonifica di suoli contaminati da POP-BDE	24
<b>2. Decabromodifeniletere - decaBDE</b>	26
2.1. Identità chimica e commerciale	26
2.2. Articoli, rifiuti e materiali riciclati contenenti deca-BDE	27
2.2.1. Usi e produzioni industriali	27
2.2.2. Ciclo di vita del decaBDE	29
2.2.3. Livelli di c-decaBDE nei rifiuti	31
2.3. Esposizione e cenni agli effetti sull'uomo	33
2.3.1. Destino ambientale	33
2.3.2. Caratteristiche di pericolo e cenni agli effetti sull'uomo	33
<b>3. Octabromodifeniletere - octaBDE</b>	35
3.1. Identità chimica e commerciale	35
3.2. Articoli, rifiuti e materiali riciclati contenenti octa-BDE	36
3.2.1. Usi e produzioni industriali	36
3.2.2. Ciclo di vita dell'octaBDE	37
3.3. Esposizione e cenni agli effetti sull'uomo	39
3.3.1. Destino ambientale	39
3.3.2. Rischi per la salute umana	39
<b>4. Pentabromodifeniletere - pentaBDE</b>	41
4.1. Identità chimica e commerciale	41
4.2. Prodotti, rifiuti e materiali riciclati contenenti penta-BDE	42
4.2.1. Usi e produzioni industriali	42
4.2.2. Ciclo di vita del pentaBDE	43
4.3. Esposizione e cenni agli effetti sull'uomo	45
4.3.1. Destino ambientale	45
4.3.2. Rischi per la salute umana	45
<b>Bibliografia</b>	47
<b>Allegato I. Informazioni generali sul quadro regolamentare</b>	55
<b>Allegato II. Gli inquinanti organici persistenti-POP</b>	58
<b>Allegato III. Regolamento dei POP</b>	62
<b>Allegato IV. Gestione dei rifiuti</b>	68
<b>Allegato V. Proprietà chimico-fisiche</b>	72
<b>Allegato VI. Proprietà tossicologiche</b>	73
<b>Allegato VII. Contaminazione ambientale</b>	75

## Elenco delle figure

<b>Figura 1.</b> Struttura generica dei Polibromodifenileteri (PBDE).	13
<b>Figura 2.</b> Emissioni e percorsi ambientali delle principali attività di riciclaggio dei RAEE nei paesi in via di sviluppo. Fonte: Ogungbuyi O. et al., 2012.	20
<b>Figura 3.</b> Struttura generica del decabromodifeniletere (decaBDE).	26
<b>Figura 4.</b> Portata, ciclo di vita ed uso del decaBDE. Fonte: Säll L. et al., 2015.	32
<b>Figura 5.</b> Struttura generica dell'octabromodifeniletere (octaBDE).	35
<b>Figura 6.</b> Ciclo di vita ed uso dell'octaBDE.	38
<b>Figura 7.</b> Bilancio di massa globale del c-octaBDE dalle sorgenti alle attuali operazioni di smaltimento/recupero nell'Unione Europea. Fonte: BiPRO, 2011.	39
<b>Figura 8.</b> Struttura generica del pentabromodifeniletere (pentaBDE).	41
<b>Figura 9.</b> Ciclo di vita ed uso del pentaBDE. Fonte: BiPRO, 2011.	44
<b>Figura 10.</b> Bilancio di massa globale del c-pentaBDE dalle sorgenti alle operazioni di smaltimento/recupero nell'Unione europea. Fonte: BiPRO, 2011.	45

## Elenco delle tabelle

<b>Tabella 1.</b> I 209 congeneri di PBDE.	14
<b>Tabella 2.</b> Composizione tipica degli omologhi di PBDE nelle miscele commerciali.	14
<b>Tabella 3.</b> Usi ed applicazioni di pentaBDE, octaBDE e decaBDE (miscele commerciali) in resine, polimeri e substrati.	16
<b>Tabella 4.</b> Produzione mondiale di PBDE nel 2001 (dati in tonnellate).	17
<b>Tabella 5.</b> Rilascio annuale di PBDE in diversi paesi Europei.	18
<b>Tabella 6.</b> Metodi analitici utilizzati per l'analisi dei PBDE.	21
<b>Tabella 7.</b> Composizione tipica del c-decaBDE.	26
<b>Tabella 8.</b> Identità chimica del decaBDE.	27
<b>Tabella 9.</b> Utilizzo di c-decaBDE nei polimeri ed applicazioni finali.	28
<b>Tabella 10.</b> Produzione e consumo globale di c-decaBDE.	29
<b>Tabella 11.</b> Panoramica sugli usi del decaBDE ai sensi del reg. REACH. Settore industriale correlato (edilizia e costruzioni (BC), tessile e arredamento (TF), trasporti (T) e apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE)) e stima degli stadi del ciclo di vita (m: produzione, f: formulazione/composizione, c: conversione, u: uso dell'articolo, w: rifiuti).	30
<b>Tabella 12.</b> Livelli di c-decaBDE (BDE-209) in mg/kg nei residui di frantumazione.	31
<b>Tabella 13.</b> Flussi di materiale associati alle principali applicazioni.	32
<b>Tabella 14.</b> Classificazione CLP e IARC del c-decaBDE (BDE-209).	34
<b>Tabella 15.</b> Composizione del c-octaBDE (DE-79).	35
<b>Tabella 16.</b> Identità chimica dell'octaBDE.	36
<b>Tabella 17.</b> Utilizzo di c-octaBDE ed applicazioni finali.	37
<b>Tabella 18.</b> Classificazione CLP e IARC dell'octaBDE.	40
<b>Tabella 19.</b> Composizione del c-pentaBDE.	41
<b>Tabella 20.</b> Identità chimica del pentaBDE.	42
<b>Tabella 21.</b> Utilizzo di c-pentaBDE ed applicazioni finali.	43
<b>Tabella 22.</b> Classificazione CLP e IARC del pentaBDE.	46

## Elenco delle tabelle presenti negli allegati

<b>Tabella a1.</b> Criteri PBT/vPvB dell'allegato XIII del reg. REACH.	60
<b>Tabella a2.</b> Criteri in virtù dei quali i POP-BDE sono stati inclusi in allegato A alla Convenzione di Stoccolma; P: persistenza, B: bioaccumulo, T: tossicità.	61
<b>Tabella a3.</b> Quadro normativo: bandi, restrizioni e deroghe.	62
<b>Tabella a4.</b> Livelli di PBDE (Fonte: Yu D. et al., 2017) e limiti di contaminazione nei rifiuti.	70
<b>Tabella a5.</b> Proprietà chimico-fisiche di alcuni congeneri dei PBDE presenti nelle banche dati di riferimento.	72
<b>Tabella a6.</b> Proprietà tossicologiche di alcuni congeneri dei PBDE presenti nelle banche dati di riferimento.	74
<b>Tabella a7.</b> Concentrazioni ambientali di PBDE ottenute tramite analisi AdR.	75
<b>Tabella a8.</b> Livelli di screening per contaminazione ambientale da PBDE stabiliti negli USA.	76
<b>Tabella a9.</b> Concentrazioni di PBDE nel suolo superficiale (ng/giorno) in differenti paesi del mondo.	77

## Abbreviazioni

Simbolo	Significato
ABS	acrilonitrile butadiene stirene
AdR	analisi di rischio
AEE	apparecchiature elettriche ed elettroniche
ASR	residui di rottamazione delle automobili
ASWI	incenerimento dei rifiuti
ATSDR	agenzia per le sostanze tossiche e il registro delle malattie
BAF	fattore di bioaccumulo
BAT	migliori tecniche disponibili
BCF	fattore di bioconcentrazione
BEP	migliori pratiche disponibili
BFR	ritardanti di fiamma bromurati
BNP	nanoparticelle bimetalliche
BSEF	organizzazione internazionale dell'industria chimica del Bromo
C&L	inventario dell'ECHA
CAS	identificativo numerico
CFC	clorofluorocarburi
CLP	classificazione, etichettatura ed imballaggio
CLRTAP	convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza
COP	conferenza delle parti
CRT	tubo catodico
D10	incenerimento a terra
DDT	para-diclorodifeniltricloroetano
DL	limite di rivelabilità
DL50 (LD50)	dose che provoca la morte nel 50% degli animali da esperimento
EC50	tossicità subcronica a 5 giorni
ECB	dipartimento europeo delle sostanze chimiche
ECD	rivelatori a cattura di elettroni
ECHA	agenzia europea per le sostanze chimiche
EFRA	associazione dei produttori di ritardanti di fiamma
EPDM	etilene propilene diene monomero
E-PRTR	registro europeo delle emissioni e dei trasferimenti di sostanze inquinanti
ESM	gestione ecologicamente corretta
EVA	etilenvinilacetato
FID	rivelatori a ionizzazione di fiamma
FR	ritardanti di fiamma
GC	gascromatografia
GHS	sistema globale armonizzato
GPCR	riduzione chimica in fase gassosa
HCFC	idroclofluorocarburi
HFC	idrofluorocarburi
HIPS	polistirene ad alto impatto
HRGC	gascromatografia ad alta risoluzione
HRMS	spettrometria di massa ad alta risoluzione
IC	prodotti chimici industriali
ICAO	organizzazione internazionale dell'aviazione civile
IED	direttiva per le emissioni industriali
IPPC	prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento
IUPAC	unione internazionale di chimica pura e applicata
KOC	coefficiente di ripartizione carbonio/acqua
KOW	coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua
LC50	tossicità acuta a 24-48 ore
LoQ	limite di quantificazione
LPC	concentrazione minima dei POP
MATTM	ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare
MDL	limite di rivelabilità del metodo
MPC	concentrazione massima dei POP

MS	spettrometria di massa
NOEC	concentrazione priva di effetti osservati
nZVI	nanoparticelle di ferro zero valente
OECD	organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico
ONU	organizzazione delle nazioni unite
OP	pesticidi organo-clorurati
PA	poliacetilene
PAN	poliacrilonitrile
PBDEs	polibromodifenileteri
PBT	persistenti, bioaccumulabili e tossici
PBTF	polibutilentereftalato
PC	policarbonato
PCB	policlorobifenili
PCDD	policloro-dibenzo-p-diossine
PCDF	dibenzofurano policlorurato
PCL	livelli di concentrazione protettivi
PE	polietilene
PEE	etere polietilene
PET	polietilentereftalato
POP	inquinanti organici persistenti
POP-RC	commissione di revisione sugli inquinanti organici persistenti
PP	polipropilene
PRTR	emissione e trasferimento fuori sito di sostanze inquinanti
PS	polistirene
PUR	poliuretano
PVC	cloruro di polivinile
R1	impiego principale come combustibile o come altro mezzo per produrre energia
RAEE	rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche
REACH	registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche
RLS	livelli regionali di screening
RoHS	limitazione delle sostanze pericolose
RPA	analisi di rischio e delle politiche
SFT	autorità di controllo inquinamento norvegese
SHC	sostanze preoccupanti
SIWG	gruppo di lavoro internazionale
SPE	estrazione in fase solida
SQA-AA	standard di qualità ambientale-media annua
SQA-CMA	standard di qualità ambientale-concentrazione massima ammissibile
SR	residui di rottamazione E-waste
SVHC	sostanze estremamente preoccupanti
TEQ	tossicità equivalente
TG	linee guida tecniche
TiO2	biossido di titanio
TRI	inventario sul rilascio di sostanze chimiche
TV	televisore
UB	sottoprodotti non intenzionali
UE	unione europea
UNECE	commissione economica per l'Europa delle nazioni unite
UNEP	programma delle nazioni unite per l'ambiente
UPE	poliestere (indurente) insaturo
US EPA	agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti
UTC	contaminante non intenzionale in tracce
UV	luce ultravioletta
VECAP	programma di azione volontario per il controllo delle emissioni
VFU	veicoli fuori uso
vPvB	sostanze molto persistenti e molto bioaccumulabili
WFD	direttiva quadro sulle acque
WHO	organizzazione mondiale della sanità
XPE	schiuma di polietilene estruso
ZVI	ferro zero valente

## Unità di misura

%	percentuale
°C	gradi Celsius
atm	atmosfera
cm <sup>2</sup>	centimetro quadrato
cm <sup>3</sup>	centimetro cubo
d	giorno
g	grammo
kg	chilogrammo
km	chilometro
L	litro
m	massa
m <sup>3</sup>	metro cubo
mg	milligrammo
mmHg	millimetro di mercurio
mol	mole
ng	nanogrammo
pg	picogrammo
sec	secondo
t	tonnellata
µg	microgrammo



## Introduzione

Gli inquinanti organici persistenti (POP) sono un gruppo di sostanze chimiche potenzialmente soggette al trasporto ambientale a lungo raggio con diffusione su ampie distanze geografiche, persistenti nell'ambiente, bioaccumulanti attraverso la catena alimentare e con effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente.

I POP-BDE introdotti sul mercato a partire dagli anni '60 e la cui diffusione è cresciuta rapidamente fino alla fine degli anni '70, sono stati impiegati principalmente come ritardanti di fiamma nei materiali plastici, in apparecchiature elettriche ed elettroniche, negli arredi, in tappeti ed imbottiture, negli interni di automobili ed aerei, in materiali tessili, nel settore edilizio e in altri prodotti, allo scopo di incrementarne le caratteristiche ignifughe.

La produzione di POP-BDE non è più consentita, ma sono previsti in deroga, a determinate condizioni, alcuni usi, riciclo o smaltimento di articoli che li contengono o potrebbero contenerli. Tali inquinanti potrebbero quindi essere immessi nell'ambiente per volatilizzazione, perdite o eventi accidentali conseguenti a numerosi processi industriali, dalla produzione "in deroga" allo smaltimento finale, costituendo una fonte di potenziale esposizione per i lavoratori e la popolazione limitrofa.

Con riferimento in particolare alla gestione dei rifiuti, la presenza di POP-BDE riguarda flussi significativi quali rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) e veicoli fuori uso (VFU), gravati da obblighi normativi specifici relativi al recupero/riciclaggio. L'inadeguata attuazione di tali obblighi, così come l'incauta gestione dei rifiuti contenenti o contaminati da POP-BDE, possono favorire una re-immissione nell'ambiente degli stessi POP-BDE, alimentando le fonti di esposizione per lavoratori e popolazione.

L'Unione europea ha collaborato alla redazione di due strumenti internazionali giuridicamente vincolanti relativi ai POP:

- ✓ il "Protocollo della convenzione regionale dell'UNECE sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza" (CLRTAP);
- ✓ la "Convenzione di Stoccolma sull'eliminazione dei POP, la restrizione dell'uso e la prevenzione e riduzione delle emissioni in tutte le matrici ambientali e nei rifiuti" (adottata nel 2001 ed entrata in vigore nel 2004).

La Convenzione di Stoccolma sui POP è un trattato globale che mira a proteggere la salute umana e l'ambiente dai POP, vietandone o regolandone con rigore la produzione e l'uso (UNEP, 2001). I POP riconosciuti comprendono pesticidi (es. il DDT e l'endosulfan), prodotti chimici industriali (come i perfluoroottanosolfonati PFOS ed i policlorobifenili, PCB) e sottoprodotti non intenzionali dei processi industriali (come le policlorodibenzodiossine e i policlorodibenzofurani) (allegato I). Non per tutti i POP soggetti alla Convenzione di Stoccolma sono ad oggi previsti, nell'ambito della disciplina sulle bonifiche, limiti specifici, che consentano di affrontare eventuali casi di contaminazione legati a tali POP.

Nel maggio 2009, la Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti è stata modificata dalla Conferenza delle Parti (COP) per includere diversi polibromodifenileteri nell'allegato A (Eliminazione):

- esaBDE ed eptaBDE, contenuti nella miscela commerciale c-pentaBDE;
- tetraBDE e pentaBDE, contenuti nella miscela commerciale c-octaBDE.

Nel maggio 2013 la Norvegia ha presentato una proposta per includere il decabromodifeniletere commerciale (c-decaBDE) nella lista dei POP. Il decaBDE, pur meno tossico nella formulazione originale rispetto ai congeneri contenuti nelle altre miscele commerciali, è in grado di degradarsi nell'ambiente in furani e altre forme chimiche tossiche, come i congeneri inferiori, costituendo così una fonte attiva di POP-BDE. Il comitato di revisione dei POP (POP-RC) nell'ambito del comitato di vigilanza ha concluso che il c-decaBDE, con il suo congenere principale BDE-209, soddisfa i criteri di screening dell'allegato D della Convenzione (persistenza, bioaccumulo, potenziale di trasporto ambientale a lungo raggio, effetti avversi). Nel 2017 il c-decaBDE è così entrato a far parte della lista dei POP.

La Convenzione di Basilea (adottata nel 1989 ed entrata in vigore nel 1992) è anch'essa un trattato globale con finalità di protezione della salute umana e dell'ambiente dagli effetti avversi dei rifiuti pericolosi, in primis attraverso la riduzione della loro produzione e la promozione di una gestione dei rifiuti POP compatibile con la salute umana e l'ambiente o ESM (environmentally sound management), ma comunque sostenibile, qualunque sia il luogo dove vengono smaltiti. Il concetto di ESM si riferisce in particolare a tecniche e tecnologie finalizzate a garantire che i rifiuti, soprattutto se pericolosi, siano gestiti in modo tale da proteggere la salute umana e l'ambiente dagli effetti negativi potenzialmente derivanti da essi, sulla base di principi e criteri stabiliti nell'ambito di tale convenzione, che includono, ad esempio, requisiti legislativi, impiantistici ed infrastrutturali, efficienza di risorse e processi, requisiti ambientali e di sicurezza e salute occupazionale, sistemi organizzativi e ricerca, sviluppo ed innovazione (UNEP, 2013). Il campo di applicazione della Convenzione di Basilea copre un ampio spettro di tipologie di rifiuti pericolosi in funzione della loro origine e/o della loro composizione, tra cui i rifiuti contenenti POP.

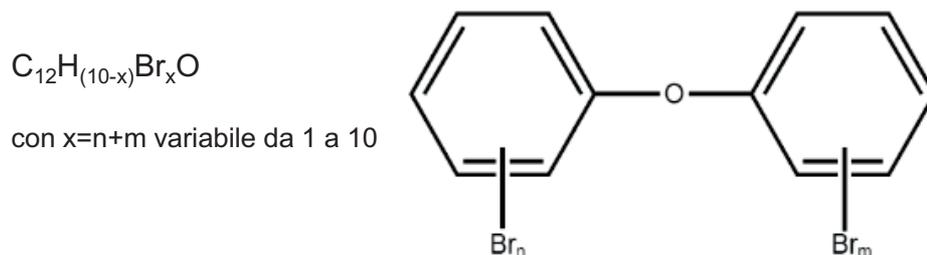
Risulta quindi evidente la necessità che le Convenzioni di Basilea e di Stoccolma operino in modo coordinato ed in tale ambito "sinergico" è prevista l'elaborazione e l'aggiornamento di linee guida tecniche (TG), generali e specifiche, per l'ESM dei rifiuti contenenti o contaminati da POP. Il gruppo di lavoro internazionale (SIWG) supporta la revisione/aggiornamento delle TG generali e specifiche, incluse quelle relative ai rifiuti contenenti o contaminati da POP-BDE.

Il mancato allineamento tra le norme europee che disciplinano la gestione dei rifiuti (direttiva rifiuti 2008/98/CE, direttiva sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche o RAEE 2012/19/UE, direttiva sui veicoli fuori uso o VFU 2000/53/CE, ecc.), adottate con l'obiettivo di trattare i rifiuti senza arrecare danni alla salute umana o all'ambiente, e quelle che disciplinano la produzione e l'uso di sostanze chimiche e prodotti, adottate per assicurare un elevato livello di protezione della salute dell'uomo e dell'ambiente (reg. 1907/2006/CE o REACH e 1272/2008/CE o CLP), può creare disomogeneità nei gradi di protezione. Infatti, negli ultimi anni, particolare attenzione è stata rivolta alla presenza di POP, candidati POP e altre sostanze preoccupanti (SHC) o molto preoccupanti (SVHC) ai sensi del regolamento REACH, rilevata a livelli superiori al consentito in alcuni prodotti, per i quali è significativo il recupero di rifiuti nel ciclo produttivo (es. RAEE e VFU) in coerenza con la legislazione sui rifiuti. Recentemente è inoltre emersa l'estesa contaminazione da POP di siti in paesi con economia in transizione o in sviluppo, verso cui i rifiuti contenenti POP sono frequentemente esportati, senza che vi corrisponda un'adeguata capacità di gestione in sicurezza, anche a causa della negligenza dei controlli e della non adeguata implementazione delle Convenzioni (Weber R. *et al.*, 2013, 2015a, 2015b; Bell L. *et al.*, 2016; Strakovà J. *et al.*, 2018).

## 1. Informazioni generali sui POP-BDE

### 1.1. Polibromodifenileteri-PBDE

I polibromodifenileteri (PBDE) sono idrocarburi aromatici bromurati in cui sono presenti da 1 a 10 atomi di Bromo legati ad un doppio anello aromatico, un bifenile; i due anelli sono congiunti da un atomo di Ossigeno a formare un ponte etereo. La formula chimica generale dei PBDE (figura 1) è  $C_{12}H_{(9-0)}Br_{(1-10)}$  in cui la somma tra Idrogeno (H) e Bromo (Br) deve essere sempre uguale a 10. A seconda del numero di atomi di Bromo sostituenti presenti ed in base alla loro posizione, si possono ottenere 209 congeneri diversi; di questi meno di quaranta sono stati sintetizzati come conseguenza della scarsa stabilità e molti dei quali hanno forte tendenza a debromurare. La mancanza di congeneri puri è uno dei maggiori impedimenti alle analisi chimiche per la determinazione delle loro proprietà chimico-fisiche (Palm A. *et al.*, 2001). In base al numero dei sostituenti bromurati vi sono 10 gruppi omologhi (dal mono al deca).



**Figura 1.** Struttura generica dei Polibromodifenileteri (PBDE).

In tabella 1 sono riportati i 209 congeneri dei PBDE, classificati sulla base della nomenclatura IUPAC mediante un numero identificativo, crescente col numero di atomi presenti nella struttura.

Sono composti particolarmente stabili, caratterizzati da temperature di ebollizione che variano tra 310 e 425 °C e da basse pressioni di vapore; inoltre sono sostanze con elevata solubilità nei grassi e scarsa solubilità in acqua, che diminuisce con l'aumentare del grado di bromurazione. La conoscenza delle proprietà chimico-fisiche dei PBDE è di fondamentale importanza per spiegare la ripartizione dei congeneri nelle varie matrici ambientali e la possibilità di trasporto a lunga distanza.

I PBDE furono introdotti sul mercato a partire dagli anni '60 con lo sviluppo dell'industria della chimica organica e la loro richiesta crebbe rapidamente fino alla fine degli '70. Sono usati per vari scopi commerciali, principalmente come ritardanti di fiamma (FR), in miscele commerciali contenenti congeneri penta-, octa- e decabromosostituiti. I ritardanti di fiamma sono impiegati nei materiali plastici, tessili, nei circuiti elettronici e in molti altri prodotti, allo scopo di incrementarne le caratteristiche ignifughe e quindi evitare o ritardare l'estensione e la propagazione delle fiamme. I ritardanti di fiamma bromurati (BFR) sono una delle classi maggiormente utilizzate a tale scopo.

**Tabella 1.** I 209 congeneri di PBDE.

Formula bruta	Nome	Numero isomeri	Numero IUPAC	Massa molecolare (g/mol)	% Bromo (m/m)
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BrO	mono-BDE	3	1-3	249,0	32,1
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O	di-BDE	12	4-15	327,8	48,7
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	tri-BDE	24	16-39	406,8	58,9
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	tetra-BDE	42	40-81	485,7	65,8
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	penta-BDE	46	82-127	564,6	70,8
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	esa-BDE	42	128-169	643,5	74,5
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	epta-BDE	24	170-193	722,4	77,4
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O	octa-BDE	12	194-205	801,3	79,8
C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Br <sub>9</sub> O	nona-BDE	3	206-208	880,1	81,7
C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	deca-BDE	1	209	959,0	83,3

I nuovi BFR (NBFR) (Covaci A. *et al.*, 2011) sono ora considerati un'alternativa più sicura a tali composti, sebbene il loro comportamento non sia ancora pienamente noto né per tossicità né per azione a lungo termine. Queste sostanze presentano strutture chimico-fisiche e caratteristiche molto simili a quelle dei ritardanti di fiamma per la loro struttura aromatica, l'alto grado di alogenazione, la bassa solubilità in acqua. È probabile quindi, che anche tali sostanze possiedano lo stesso profilo di tossicità, che si bioaccumolino negli organismi, che siano persistenti nell'ambiente e che siano in grado di diffondersi nell'ambiente per lunghe distanze (Inail, 2019).

Dal punto di vista commerciale, non tutti i 209 congeneri sono significativi, gli unici tre prodotti commerciali degni di nota, sono una miscela di congeneri che si differenziano per il grado di bromurazione (tabella 2).

**Tabella 2.** Composizione tipica degli omologhi di PBDE nelle miscele commerciali.

Miscele commerciali	% in peso dei gruppi di congeneri PBDE						
	tetraBDE	pentaBDE	esaBDE	eptaBDE	octaBDE	nonaBDE	decaBDE
c-pentaBDE	24–38	50–62	4–12	tracce			
c-octaBDE		0,5	12	45	33	10	0,7
c-decaBDE					tracce	0,3-3	97–98

Fonte: Environment Canada, 2013.

Tra queste la più importante in termini di produzione globale è la miscela decaBDE, il cui costituente principale è il BDE-209. Sebbene nella formulazione originale il BDE-209 risulti meno tossico rispetto ai congeneri contenuti nelle miscele penta- e octaBDE, la sua pericolosità non va sottovalutata. Studi scientifici dimostrano che il decaBDE è in grado di degradarsi nell'ambiente, in furani e in forme chimiche tossiche, come i congeneri inferiori costituenti le miscele commerciali pentaBDE e octaBDE.

I PBDE sono immessi nell'ambiente per volatilizzazione a seguito di perdite o eventi accidentali in processi industriali, durante le fasi che vanno dalla produzione allo smaltimento finale.

## 1.2. Quadro normativo: bandi, restrizioni e deroghe

La Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti chimici persistenti è stata adottata nel maggio 2001 nell'ambito del programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP, 2001). L'Unione europea e i suoi Stati membri sono parti della convenzione, le cui disposizioni sono state recepite nella legislazione dell'Unione dal regolamento CE n. 850/2004, unitamente al protocollo relativo agli inquinanti chimici persistenti, Protocollo POP, della convenzione UNECE (UNECE, 1998) sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza (CLRTAP).

L'obiettivo generale della Convenzione di Stoccolma è di ridurre al minimo e/o eliminare la produzione non intenzionale, l'uso, l'importazione e l'esportazione dei POP vietati. A tale scopo, i firmatari devono sviluppare piani d'azione e puntare all'uso di materiali, prodotti e processi sostitutivi.

La Convenzione di Stoccolma prevede l'eliminazione dei POP o, in attesa di trovare validi sostituti, la loro restrizione d'uso, la prevenzione e la riduzione delle emissioni in tutte le matrici ambientali e nei rifiuti.

La Convenzione internazionale di Basilea, adottata nel 1989 ed entrata in vigore nel 1992, opera invece sul controllo dei movimenti transfrontalieri di rifiuti pericolosi e sul loro smaltimento.

La necessità di un coordinamento tra le due convenzioni è importante per evitare che la "mancata armonizzazione" della direttiva rifiuti (Waste Framework Directive, WFD) rispetto al sistema di regolamentazione REACH-CLP possa costituire un limite alla protezione della sicurezza e salute della popolazione e dei lavoratori.

Il 13 maggio del 2013, la Norvegia, in quanto parte della Convenzione di Stoccolma, ha proposto l'inserimento del decaBDE (miscela commerciale, c-decaBDE) nella lista dei candidati POP (UNEP, 2014a). La proposta è stata sottoposta, in accordo con l'articolo 8 della convenzione, ed è stata esaminata dal Comitato di revisione dei POP (POP-RC) (POP-RC, 2013) nell'ottobre del 2013. La miscela commerciale c-decaBDE è stata inserita nella lista dei POP nel 2017.

Vi sono diversi provvedimenti legislativi che, in attuazione delle citate convenzioni disciplinano la produzione, l'immissione in commercio e l'uso dei PBDE. La lista di tali provvedimenti e le relative parti di interesse sono schematizzate in allegato III.

## 1.3. Usi e produzione delle miscele commerciali di PBDE

I PBDE vengono impiegati nei polimeri, in apparecchiature elettriche ed elettroniche, negli arredi, in tappeti ed imbottiture, negli interni di automobili ed aerei, in materiali tessili e nel settore edilizio (De Boer J. *et al.*, 1998) (tabella 3). Possono essere utilizzati per scopi/esenzioni specifici quali l'uso, il riciclo o lo smaltimento di prodotti che li contengono o potrebbero contenerli, secondo quanto riportato in allegato III.

**Tabella 3.** Usi ed applicazioni di pentaBDE, octaBDE e decaBDE (miscele commerciali) in resine, polimeri e substrati.

Resine/ Polimeri/ Substrati	pentaBDE	octaBDE	decaBDE	Applicazioni	Esempi di prodotti finali
ABS		X		Moduli stampati.	TV ed apparecchiature per ufficio, elettronica, parti di automobili.
Resine epossidiche			X	Circuiti di bordo, rivestimenti protettivi.	Computer, componenti elettroniche, interni di navi.
Resine fenoliche	X		X	Circuiti di bordo stampati.	Laminati di carta, pre-impregnati di vetro per circuiti stampati.
PAN			X	Pannelli, componenti elettrici.	Pannelli di illuminazione per ascensori e stanze, applicazioni elettriche per elettrodomestici.
PA		X	X	Connettori elettrici, parti interne di automobili.	Computer, connettori, industria automobilistica ed elettrica.
PBTF		X	X	Connettori e componenti elettrici.	Interruttori, fusibili, macchine da lavoro, industria militare.
PE/XPE			X	Cavi e fili, tubi di schiuma, protezione da agenti atmosferici.	Apparecchiature portatili di controllo, automobili, settore marino, isolamento e riscaldamento dei tubi.
PET			X	Componenti elettrici.	Relè, scatole, bobine.
PP			X	Dispositivi elettrici, tubi.	TV e dispositivi elettrici, tubi per le acque reflue, box per giunzioni sotterranee.
PS/HIPS		X	X	Mobili TV e cover posteriori, elettrodomestici.	Pannelli posteriori TV, cover computer, macchine d'ufficio, rivelatori di fumo.
PVC	X		X	Guaine cavi e fili.	Cavi terminali, tappetini, fogli industriali.
PUR	X			Imbottiture ed imballaggi.	Pannelli per isolamento acustico, mobili, mezzi di trasporto.
UPE	X		X	Circuiti di bordo, rivestimenti.	Materiale elettrico, pannelli, applicazioni nel settore militare e marino.
Gomme	X		X	Trasporti	Nastri trasportatori, tubi per isolamento.
Vernici/lacche	X		X	Rivestimenti	Protezione dei contenitori nel settore industriale e marino.
Tessili	X		X	Rivestimenti	Tappeti, interni automobili, mobili domestici/aziendali, tende, treni.

Fonte: WHO, 1994.

Prima del ritiro graduale negli Stati Uniti nel 2004, il 97% della produzione mondiale di c-pentaBDE è stato utilizzato negli Stati Uniti e in Canada. Complessivamente sono state utilizzate le seguenti quantità di pentaBDE: 85.000 t negli Stati Uniti e 15.000 t in Europa (Alcock R.E. *et al.*, 2003).

Il c-pentaBDE è stato utilizzato quasi esclusivamente (90-95%) come ritardante di fiamma nella produzione di poliuretano (PUR).

Il c-octaBDE è stato utilizzato principalmente come additivo nei ritardanti di fiamma nella produzione di polimeri plastici, in particolare nei polimeri acrilonitrile butadiene stirene (ABS) ed in quantità minore come additivo nel polistirene ad alto impatto (HIPS), polibutilentereftalato (PBTF) e polipropilene (PP) (Convenzione di Stoccolma, Risk management evaluation, 2008).

Dalla valutazione della gestione del rischio, secondo la Convenzione di Stoccolma, il consumo di c-decaBDE ha raggiunto livelli massimi nei primi anni del 2000 ed è tuttora utilizzato in tutto il mondo. Le applicazioni di c-decaBDE sono molteplici, dalle apparecchiature elettriche ed elettroniche agli adesivi, sigillanti, tessuti per arredamento domestico e nel settore dei trasporti, inchiostri e tubi (UNEP, 2015).

I dati sulla produzione mondiale di PBDE nel 2001 sono riassunti in tabella 4.

**Tabella 4.** Produzione mondiale di PBDE nel 2001 (dati in tonnellate).

Miscele	America	Europa	Asia	Resto del mondo	Totale
pentaBDE	7.100	150	150	100	7.500
octaBDE	1.500	610	1.500	180	3.790
decaBDE	24.500	7.600	23.000	1.050	56.100

Fonte: BSEF, 2003.

Il pentaBDE è stato prodotto in Israele, Stati Uniti ed Unione Europea (EU) (Peltola J. e Yla-Mononen L., 2001; Van der Goon D. *et al.*, 2005); mentre l'octaBDE è stato prodotto in Israele, Stati Uniti, UE e Giappone. La maggior parte dell'octaBDE è stato utilizzato fuori dall'Europa (circa l'85%).

Dal 1° luglio 2001 è cessato l'utilizzo in apparecchiature elettriche ed elettroniche; sono state condotte diverse azioni per regolare o eliminare gradualmente il penta- e l'octaBDE in diversi paesi, sino alla messa al bando in EU nel 2004 (UNEP, 2006). Studi condotti negli anni passati, hanno dimostrato come la produzione di decaBDE ha rappresentato il 75% del mercato globale dei PBDE (RPA, 2014). La produzione mondiale di decaBDE tra il 1970 e il 2005 è stata tra 1,1 e 1,25 milioni di t, valori coerenti con i dati di produzione ottenuti per i PBDE (UNEP 2014a, 2015).

In Europa, secondo quanto riportato nel sito del Registro europeo delle emissioni e dei trasferimenti di sostanze inquinanti (E-PRTR) per i dati disponibili al 2017 (<http://prtr.ec.europa.eu/#/pollutantreleases>), in Italia esiste un'unica attività industriale, nella lavorazione di carta e legno, che rilascia annualmente 303 kg di PBDE nelle acque (tabella 5).

**Tabella 5.** Rilascio annuale di PBDE in diversi paesi Europei.

Paese	Tipo di industria	Attività	Rilascio annuale (kg/anno)		
			2010	2015	2017
Belgio	Tessitura	Pretrattamento o tintura di fibre o tessuti.	3,81	-	-
	Estrazione in cava	Estrazione in cave a cielo aperto	-	17,5	-
Spagna	Industria chimica	Produzione di materiali plastici di base: polimeri, fibre sintetiche e fibre a base di cellulosa.	-	1,01	-
Italia	Lavorazione di carta e legno	Produzione di carta e cartone ed altri prodotti primari del legno.	-	214	303
Italia	Tessitura	Pretrattamento o tintura di fibre o tessuti.	7,28	1,79	-

Fonte: E-PRTR (aggiornato al 2017).

## 1.4. Impatto dei POP-PBDE sulla salute umana e sull'ambiente

### 1.4.1. Cenni agli effetti sulla salute

Nei mammiferi i PBDE vengono prevalentemente assorbiti dai tessuti grassi (tessuto adiposo, ghiandole surrenali, tratto gastrointestinale, pelle e fegato).

A causa dell'ampio e prolungato utilizzo, i PBDE sono composti organici persistenti in diverse matrici ambientali come sedimenti, suolo, aria e polvere indoor. Pertanto, le vie di esposizione possono essere differenti:

- Consumo di cibo. La principale via di esposizione ai PBDE è la dieta. Alimenti di origine animale con elevato contenuto di grassi, ad esempio pesce, carne, latticini, uova, grassi/oli, sono i principali contributori dell'esposizione alimentare. La tossicità di queste sostanze chimiche e la loro presenza in determinati alimenti ha portato ad introdurre delle restrizioni nella dieta e raccomandazioni da parte delle amministrazioni alimentari nei diversi paesi.
- Latte materno. L'allattamento al seno costituisce la via principale di escrezione dei PBDE che vengono accumulati, oltre che nel tessuto adiposo, anche nel latte materno a causa della loro elevata lipofilità. Il latte materno rappresenta per il bambino una via di esposizione a queste sostanze nel periodo dell'allattamento e per questo può essere considerato sia un vettore che un indicatore di esposizione.
- Altre possibili vie di esposizione. Differenti fonti di esposizione rispetto a quelle alimentari influenzano significativamente l'assunzione totale di PBDE nell'uomo. In particolare, l'emissione di PBDE da apparecchiature elettroniche come computer e televisori, soprattutto dopo un uso prolungato (surriscaldamento).

Gli studi sinora condotti atti a valutare gli effetti dei PBDE nei confronti dei mammiferi, hanno per la maggior parte riguardato topi ed altri roditori; i risultati ottenuti hanno evidenziato: effetti sul sistema endocrino, alterazioni neurocomportamentali, effetti epatici, effetti immunologici, effetti sul sistema riproduttivo, cancerogenicità.

La classificazione armonizzata UE è riportata in allegato VI. Per le proprietà tossicologiche specifiche di alcuni dei congeneri di PBDE (allegato VI) sono stati presi, come riferimenti principali, i valori proposti da due banche dati internazionali:

- valori utilizzati dalla Region 9 dell'EPA statunitense, armonizzati con quelli della Region 3 e della Region 6, per l'individuazione delle concentrazioni soglia di contaminazione (regional screening levels, RSLs), definite nell'ambito del programma Superfund ed aggiornati a maggio 2019 (EPA Region 9, 2019).
- valori utilizzati dal Texas per l'individuazione delle concentrazioni soglia di contaminazione (protective concentration levels, PCLs), definite nell'ambito del proprio programma di riduzione del rischio (Texas risk reduction program, TRRP), aggiornati ad aprile 2018 (Texas, 2018).

#### 1.4.2. Cenni al destino ambientale

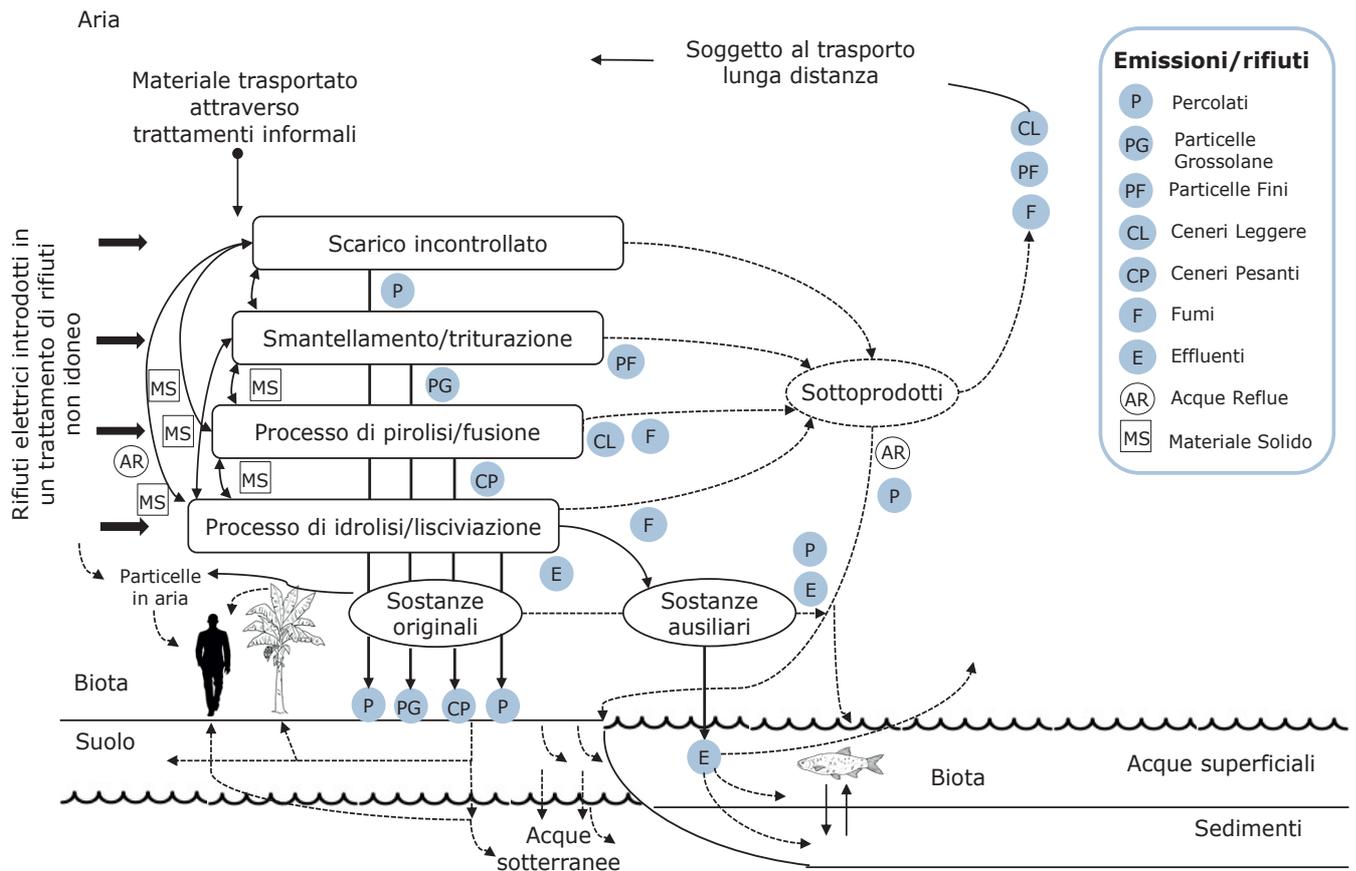
Uno degli obiettivi della politica sui rifiuti è quello di promuovere un'economia circolare al fine di salvaguardare le risorse naturali, garantendo la protezione della salute umana e dell'ambiente. L'estesa contaminazione da POP, recentemente emersa in paesi con economia in transizione o in sviluppo, dimostra come non sempre ciò sia possibile. Nei casi in cui il riciclaggio determini un ciclo di sostanze inquinanti indesiderabile dal punto di vista sanitario e ambientale, la priorità gerarchica del riciclo rispetto allo smaltimento, non risulta essere più valida. In questi casi i rifiuti o gli inquinanti in essi contenuti possono e devono essere rimossi dal ciclo economico (BiPRO, 2015).

In figura 2 si riportano i potenziali percorsi ambientali di contaminazione da PBDE ove non si applichino le migliori tecniche disponibili (BAT)/migliori pratiche disponibili (BEP).

La maggior parte della ricerca condotta sui PBDE è congenere specifica. Alcuni congeneri altamente bromurati, come il decaBDE (BDE-209), sono stati rilevati prevalentemente in sedimenti, fanghi di depurazione e polvere interna; nel biota questi congeneri sono di solito al di sotto del limite di rivelabilità. Questo indica che il bioaccumulo dei congeneri di PBDE altamente bromurati (in particolare decaBDE) è relativamente basso.

Congeneri scarsamente bromurati possiedono un'elevata pressione di vapore rispetto a quelli altamente bromurati; c'è quindi una predominanza di congeneri come il tetraBDE (BDE-47) e il pentaBDE (BDE-99) in campioni di aria relativamente vicini alla fonte di inquinamento (Birnbaum L.S. *et al.*, 2004).

Per quanto riguarda i congeneri esa-, epta- e nonaBDE sono disponibili pochi dati circa i livelli ambientali. Probabilmente le loro basse concentrazioni ambientali rispetto ad altri PBDE, sono dovute ad impurità commerciali durante la preparazione dell'octa-, penta- e/o decaBDE.



**Figura 2.** Emissioni e percorsi ambientali delle principali attività di riciclaggio dei RAEE nei paesi in via di sviluppo. Fonte: Ogungbuyi O. *et al.*, 2012.

### 1.5. Campionamento, analisi e monitoraggio

Campionamento, analisi e monitoraggio sono attività importanti nella gestione dei rifiuti contenenti o contaminati da POP-PBDE che consentono, al gestore dei rifiuti e a coloro che ne regolano la gestione, di identificare la concentrazione in alcuni flussi di rifiuti, selezionando il metodo appropriato. I metodi devono essere approvati a livello internazionale o nazionale. Diversi metodi analitici possono essere utilizzati a seconda dello scopo del campionamento o dell'attività di monitoraggio e della forma fisica dei rifiuti/matrici da analizzare.

Le attività di monitoraggio sono necessarie per valutare se i metodi di distruzione (rifiuti) adottati operino nel range degli standard stabiliti e per garantire che i POP-BDE non vengano rilasciati nell'ambiente, costituendo anche una fonte di esposizione per i lavoratori e la popolazione.

Le procedure standard di campionamento devono ovviamente rispondere alle norme applicabili e devono essere stabilite e concordate prima dell'inizio della campagna di campionamento.

Per i rifiuti da apparecchiature elettriche e elettroniche (RAEE) il metodo di campionamento è descritto nelle specifiche tecniche CENELEC-CLC/TS 50625-3-1 "Requisiti per la raccolta, la logistica e il trattamento dei RAEE – Parte 3-1: Specifiche per il disinquinamento – Generale".

Per i RAEE, i prodotti e i materiali maggiormente contaminati da POP-BDE, è stata sviluppata una dettagliata metodica e un protocollo per il campionamento (Wäger P. *et al.*, 2010).

Per le singole AEE (es. rivestimento tubo catodico di televisori e computer) i metodi di campionamento sono descritti brevemente nel documento recentemente elaborato dall'UNEP (UNEP, 2017a), che fornisce anche informazioni sul monitoraggio e l'analisi di PBDE e di altri POP-BFR in articoli e prodotti.

Le procedure di analisi si riferiscono all'estrazione, alla purificazione, alla separazione, all'identificazione, alla quantificazione delle concentrazioni di POP-BDE nelle matrici di interesse. I metodi analitici ad oggi disponibili per la determinazione dei POP-BDE in prodotti, rifiuti, sedimenti, gas di scarico e acque reflue sono riportati in tabella 6.

Il metodo analitico per rilevare e/o misurare i PBDE, i loro metaboliti e altri biomarkers di esposizione è la gas-cromatografia (GC) accoppiata alla spettrometria di massa (MS) in diverse varianti, al fine di ottimizzare l'analisi in base alla matrice specifica (GC/MS).

Sono indispensabili colonne per gascromatografia capillare ad alta risoluzione (HRGC), in grado di separare i congeneri e di rivelatori GC ad elevata selettività e sensibilità per i PBDE. Storicamente, sono stati utilizzati rivelatori a ionizzazione di fiamma (FID) o rivelatori a cattura di elettroni (ECD). Per la loro selettività, i rivelatori MS sono diventati il principale strumento di rilevamento dei PBDE in quanto sono in grado di distinguere e misurare individualmente gli omologhi che possono co-eluire su una particolare colonna HRGC.

**Tabella 6.** Metodi analitici utilizzati per l'analisi dei PBDE.

<b>N. Standard</b>	<b>Metodo analitico</b>	<b>Limite di rivelabilità/quantificazione</b>
DIN EN 16694:2015-12	Qualità dell'acqua – Determinazione di alcuni polibromodifeniletere (PBDE) in campioni di acqua tal quale – Metodo che utilizza estrazione in fase solida (SPE) con dischi SPE e gas cromatografia con spettrometria di massa (GC-MS).	-
Metodo EPA 1614A	Difenile eteri bromurati in acqua, suolo, sedimenti e tessuto con HRGC/HRMS*.	MDL <sup>1</sup> (pg/L) in acqua: - monoBDE (BDE-2): 50 - diBDE (BDE-8/11): 40 - triBDE (BDE-17): 50 - tetraBDE (BDE-47): 25 - pentaBDE (BDE-99): 40 - esaBDE(BDE-154/153): 20 - eptaBDE (BDE-183): 30
Metodo EPA 527	Determinazione di alcuni pesticidi e ritardanti di fiamma nell'acqua potabile mediante estrazione in fase solida e gas cromatografia con colonna capillare/spettrometria di massa (GC/MS).	DL <sup>2</sup> (µg/L) in acqua: - tetraBDE (BDE-47): 0,028 - pentaBDE (BDE-99): 0,097 - esaBDE (BDE-153): 0,140
Metodo EPA 8270D	Composti organici semivolatili mediante gas cromatografia/spettrometria di massa (GC/MS).	-
IEC 62321-3-1:2013	Determinazione di alcune sostanze nei prodotti elettrotecnici-Parte 3-1:	LoQ <sup>3</sup> : - suolo/sedimenti (µg/kg): 660

N. Standard	Metodo analitico	Limite di rivelabilità/quantificazione
	Screening-Piombo, Mercurio, Cadmio, Cromo e Bromo totale mediante spettrometria a fluorescenza a raggi X.	- acque profonde ( $\mu\text{g/L}$ ): 10
IEC 62321-3-2:2013	Determinazione di alcune sostanze nei prodotti elettrotecnici-Parte 3-2: Screening-Bromo totale in polimeri ed elettronica mediante Combustione-Cromatografia ionica.	-
IEC 62321-6:2015	Determinazione di alcune sostanze nei prodotti elettrotecnici – Parte 6: Bifenili polibromurati e polibromodifenil etero nei polimeri mediante gascromatografia – spettrometria di massa (GC-MS).	-
ISO 22032:2013	Qualità dell'acqua – Determinazione dei polibromodifenil etero in sedimenti e fanghi di depurazione.	- da tetraBDE ad octaBDE ( $\mu\text{g/kg}$ ): 0,05-25 -decaBDE (BDE-209) ( $\mu\text{g/kg}$ ): 0,3-100
Cina GB/Z 21277-2007	Screening rapido di Piombo, Mercurio, Cromo, Cadmio e Bromo di sostanze regolamentate in apparecchiature elettriche ed elettroniche – spettrometria a fluorescenza a raggi X.	-

\*Spettrometria di massa ad alta risoluzione.

Note:

<sup>1</sup> Limite di rivelabilità del metodo.

<sup>2</sup> Determinazione del limite di rivelabilità.

<sup>3</sup> Limite di quantificazione.

## 1.6. Tecniche ESM per il trattamento di rifiuti contenenti POP-BDE

Come dettagliato nell'allegato IV, il reg. UE 2019/1021 rappresenta lo strumento europeo di attuazione della convenzione di Stoccolma al fine di garantire che il contenuto di POP sia distrutto o trasformato irreversibilmente in modo che i rifiuti residui ed i rilasci non presentino alcuna caratteristica di tale inquinante e, per i rifiuti contaminati da POP al di sopra di un certo livello di concentrazione, prevede esclusivamente il trattamento chimico-fisico, l'incenerimento a terra, l'impiego principale come combustibile o come altro mezzo per produrre energia, eccetto che i rifiuti contenenti PCB, ed il riciclo/recupero dei metalli o dei composti metallici.

Per alcune tipologie di rifiuti pericolosi, purché non si superino i valori limite di concentrazione massima è ammesso in deroga lo stoccaggio permanente in formazioni di roccia dura sotterranee, sicure e profonde, miniere di sale o discariche per rifiuti pericolosi in presenza di specifiche condizioni. È possibile effettuare operazioni di pretrattamento a condizioni che i POP, isolati dai rifiuti durante il pretrattamento, siano successivamente recuperati/smaltiti per mezzo di una delle operazioni consentite.

Ai fini della convenzione di Basilea è richiesto che le tecniche utilizzate per il trattamento dei rifiuti contenenti POP siano allineate alle BAT/BEP definite nell'ambito della convenzione di Stoccolma,

che siano commercialmente disponibili (almeno un'applicazione su scala commerciale con specifico riferimento al/ai POP in questione) e che siano in grado di distruggere i POP fino alla concentrazione minima (LPC). Gli impianti che applicano i trattamenti in questione nell'UE essendo soggetti alla dir. 75/2010/CE o IED (Industrial Emissions Directive) (IPPC, rifusione), recepita a livello nazionale con il d.lgs. 46/2014 recante modifiche al d.lgs. 152/2006, soddisfano tale condizione.

- Pretrattamento. Le operazioni di pretrattamento potrebbero essere richieste per il corretto funzionamento delle tecnologie di trattamento. Smontaggio e separazione meccanica possono essere utilizzati per ridurre il volume di rifiuti. Le operazioni di pretrattamento ESM includono:
 

a) adsorbimento e assorbimento;	k) miscelazione;
b) mescolamento;	l) separazione olio-acqua;
c) desorbimento;	m) aggiustamento del pH;
d) disidratazione;	n) sedimentazione
e) smantellamento/smontaggio;	o) riduzione delle dimensioni;
f) dissoluzione;	p) lavaggio con solvente;
g) distillazione;	q) stabilizzazione e solidificazione;
h) essiccazione;	r) vaporizzazione;
i) separazione meccanica;	s) riduzione del volume.
j) filtrazione a membrana;	
- Distruzione e metodi di trasformazione irreversibile. La distruzione e i metodi di trasformazione irreversibili per il corretto smaltimento dei rifiuti con un contenuto di POP-BDE superiore all'LPC includono:
  - a) incenerimento in impianti per rifiuti urbani e/o speciali e/o pericolosi;
  - b) co-incenerimento dei rifiuti nei forni da cemento;
  - c) riduzione chimica in fase gassosa (gas phase chemical reduction, GPCR);
  - d) recupero di metalli nella produzione termica e metallurgica.

A tal proposito, è opportuno richiamare la possibilità che durante i trattamenti termici dei rifiuti contenenti POP-BDE si possano generare diossine e furani bromurati (PBDD/PBDF). Quest'ultimi possono essere già presenti nei POP-BDE come contaminanti così come possono essere formati per reazioni favorite da calore o luce ad es. biodegradazione fotochimica (UNEP, 2017a). Tale aspetto è stato preso in considerazione nelle più recenti valutazioni sulle tecnologie di distruzione ESM per i nuovi POP (BiPRO, 2015), nonostante i PBDD/PBDF non rientrino ad oggi tra i POP regolamentati e quindi non concorrano direttamente ad uno dei principali criteri a tale fine previsti (efficienza di distruzione dei POP). PBDD/PBDF hanno meccanismi di formazione e tossicità molto simili a quelli che caratterizzano PCDD/PCDF e possono contribuire ai relativi equivalenti di tossicità (TEQ) complessivi (Bemporad E. e Gasparrini G., 2013). Di ciò occorre tenere conto sia a livello progettuale che gestionale, ovvero nell'implementazione delle BAT degli impianti di trattamento, al fine di prevenire un'emissione che, pur potendo contribuire in modo non trascurabile ai livelli espositivi, non è attualmente normata, in attesa di studi più approfonditi.

### 1.7. Emissioni durante il trattamento di rifiuti contenenti POP-BDE

Durante il trattamento di rifiuti contenenti POP-BDE possono essere rilasciati contaminanti pericolosi. Tra i gruppi ad alto rischio per esposizioni elevate a POP-BDE a causa del coinvolgimento in attività di riciclaggio sono segnalati (UNEP, 2017a):

- lavoratori in impianti di trattamento RAEE a bassa tecnologia;
- lavoratori impiegati nella produzione/riciclaggio/installazione di materiali espansi;
- lavoratori in fonderie ed altre industrie che trattano RAEE;
- lavoratori che impiegati nel settore delle materie plastiche, delle pelli ignifughe per arredamento, degli interni auto, dei tessuti (lana, cotone, poliesteri), dei trattamenti superficiali del legno, dell'edilizia dove si usano schiume poliuretatiche a spruzzo per l'isolamento interno ed esterno, di seminterrato, soffitti e pavimenti.

In particolare, possono comportare rilascio di PBDE, ma anche di PBDD/PBDF, fusione, formatura ed estrusione delle plastiche contenenti PBDE. Le emissioni sono correlate, oltre che alla tipologia di rifiuti alimentati, alle condizioni operative e procedure operative, all'affidabilità del controllo dei parametri operativi e alla manutenzione meccanica, che possono essere ottimizzati, così come si può agire a livello preventivo in fase di progettazione (approccio BAT/BEP).

Livelli particolarmente elevati in campioni sia biologici (umani) che ambientali sono stati misurati non soltanto per PBDE, ma anche per Piombo, Mercurio, PCDD/PCDF, PBDD/PBDF, in aree in cui si riciclano in modo incontrollato i RAEE. Se non si adotta un approccio basato sulle BAT/BEP, può risultare significativo anche il rilascio di gas lesivi per lo strato di ozono e gas serra sia nello smaltimento che nel recupero di RAEE, VFU, ed altri rifiuti contenenti PBDE.

Altre tipologie di rifiuti il cui trattamento potrebbe comportare emissioni di PBDE, anche se minori, in coerenza con quanto riportato al paragrafo 1.3 (tabella 4), sono rifiuti tessili (es. coperture posteriori dei sedili di veicoli), di gomme (es. nastri trasportatori), di rivestimenti e vernici.

Alcune problematiche di sicurezza potrebbero insorgere durante la riduzione volumetrica (triturazione) di alcune tipologie di rifiuti, ad esempio schiume poliuretatiche, in cui potrebbero formarsi atmosfere esplosive; in tal caso è richiesto un sistema chiuso, sottovuoto, con aspirazione dei vapori, cattura dei CFC/HCFC/HFC ed idrocarburi e trattamento appropriato, ad es. nel caso degli idrocarburi in corrente di Azoto.

Con riferimento alle discariche, sono stati rilevati livelli elevati di PBDE nel percolato delle discariche, soprattutto nel caso di quelli ricchi di materia organica disciolta e particolato, ed in suoli limitrofi a discariche, in particolare in funzione del livello tecnologico delle discariche stesse. Occorre tenere conto anche del fatto che la modellazione del tempo di vita dei PBDE indica che essi "sopravvivono" ai sistemi di contenimento della discarica stessa (UNEP, 2017a).

### 1.8. Cenni alle tecniche emergenti per la bonifica di suoli contaminati da POP-BDE

Metodi efficaci di trattamento di matrici contaminate da PBDE sono ancora oggetto di ricerca su scala di laboratorio. In particolare sono stati condotti studi (US EPA, 2017) su:

- biodegradazione anaerobica, che comporta il rischio di degradazione parziale con formazione di congeneri a minor grado di bromurazione, più tossici;

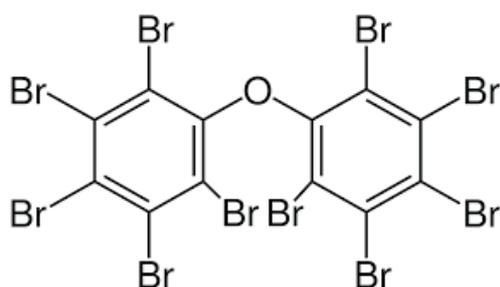
- trattamenti secondari con tensioattivi cationici, che potrebbero migliorare la disponibilità delle molecole di PBDE a reagire con Ferro zero valente (ZVI);
- uso di nanoparticelle bimetalliche (BNP) e di ZVI (nZVI), nello specifico il trattamento sequenziale con nZVI e la biodegradazione aerobica, e il trattamento con BNP Ferro-Argento accoppiati con l'energia delle microonde hanno mostrato in entrambi i casi di degradare efficacemente i PBDE;
- reazione (ossidazione) di Fenton catalizzata da tormalina su suolo;
- uso di carbone attivo per il trattamento nei sedimenti.

Con particolare riferimento alle acque, i principali processi di degradazione ad oggi investigati sono la fotolisi e la fotocatalisi con ZVI e Biossido di Titanio ( $\text{TiO}_2$ ). La tecnologia più appropriata è risultata essere la degradazione ossidativa da  $\text{TiO}_2$  in virtù del raggiungimento di un maggior grado di debromurazione e mineralizzazione, prevenzione della formazione/accumulo di congeneri meno bromurati e promozione della rottura degli anelli aromatici (Santos M.S.F. *et al.*, 2016).

## 2. Decabromodifeniletere - decaBDE

### 2.1. Identità chimica e commerciale

Il decaBDE appartiene al gruppo dei polibromodifeniletere (PBDE); è ampiamente utilizzato come additivo nei ritardanti di fiamma in diversi settori, in particolare per le materie plastiche e gli articoli tessili, ma anche per adesivi, sigillanti, rivestimenti ed inchiostri. La miscela commerciale c-decaBDE consiste prevalentemente nel congenere BDE-209. La formula chimica generale del decaBDE è  $C_{12}Br_{10}O$ , la cui struttura è riportata nella figura seguente (figura 3).



**Figura 3.** Struttura generica del decabromodifeniletere (decaBDE).

Il c-decaBDE è una miscela sintetica di difenili eteri polibromurati, prodotta intenzionalmente, costituita principalmente dal congenere BDE-209 ( $\geq 96\%$ ) con piccole percentuali di nonaBDE (da 0,3 a 3,0%) (tabella 7). Le miscele c-decaBDE possono inoltre contenere delle impurità di tri-, tetra-, penta-, esa- ed eptaBDE presenti in concentrazioni inferiori allo 0,004% in peso (ECHA, 2012). Le differenze nei processi produttivi influenzano la natura e la quantità di impurità nel prodotto.

**Tabella 7.** Composizione tipica del c-decaBDE.

Componenti principali	Congenere	% in peso
octaBDE	BDE-203 BDE-204 ecc.	tracce
nonaBDE	BDE-207 BDE-208	0,3-3
decaBDE	BDE-209	97-98

Fonte: Environment Canada, 2013.

Le corrispondenze chimiche del c-decaBDE (BDE-209) sono riportate in tabella 8. Come altri PBDE, il BDE-209 è strutturalmente simile ai PCB.

Il decaBDE non è legato chimicamente al prodotto o al materiale in cui è utilizzato. Pertanto, ha la capacità di “perdita” nell’ambiente circostante sebbene la sua bassa solubilità in acqua e la pressione di vapore ritardino il suo rilascio e limitino la sua mobilità (La Guardia M.J. *et al.*, 2006).

Tabella 8. Identità chimica del decaBDE.

<b>Tipologia POP</b>	Prodotto industriale
<b>Numero CAS</b>	1163-19-5
<b>Nome CAS</b>	Benzene, 1,1'-ossibis[2,3,4,5,6-pentabromo-]
<b>Numero EC</b>	214-604-9
<b>Nome IUPAC</b>	1,2,3,4,5-pentabromo-6-(2,3,4,5,6-pentabromofenossi)benzene
<b>Sinonimo(i)</b>	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaBDE; BDE-209; deca-BDE; Benzene 1,1' ossibis[2,3,4,5,6-pentabromo]; ossido di decabromodifenile; decabromobifeniletere; etere bis(pentabromofenil).
<b>Nome commerciale</b>	Decabromodiphenyl oxide; Decabromodiphenyl ether; 1163-19-5; Bis(pentabromophenyl) ether; Pentabromophenyl ether; Decabrom; BDE-209; Berkflam B 10E; Dbdpo; Decabromophenyl ether; Decabromdiphenyl oxide; Bromkal 82-0DE; 6,6'-Oxybis(1,2,3,4,5-pentabromobenzene); Decabromobiphenyl oxide; Bromkal 83-10DE; DecaBDE; Ether, decabromodiphenyl; FR 300BA (prodotto nel 1970, non è più disponibile in commercio).

Le principali proprietà chimico-fisiche e tossicologiche del c-decaBDE (BDE-209) sono riportate rispettivamente negli allegati V e VI.

## 2.2. Articoli, rifiuti e materiali riciclati contenenti deca-BDE

### 2.2.1. Usi e produzioni industriali

Il c-decaBDE è utilizzato principalmente come additivo nei ritardanti di fiamma, unito fisicamente al materiale in cui è utilizzato per inibire l'accensione e rallentare la velocità di propagazione della fiamma. È compatibile con un'ampia varietà di materiali e può essere utilizzato da solo o in combinazione con altri FR (UNEP, 2014a). Grazie alla sua versatilità, è impiegato in diversi settori: apparecchiature elettriche ed elettroniche come computer e TV, fili e cavi, sigillanti, adesivi, schiume poliolefiniche, rivestimenti, inchiostri e tubi. Inoltre, è ampiamente usato nei tessuti commerciali per edifici pubblici, nei tessuti per arredamento domestico e nel settore dei trasporti (tabella 9).

Nel 2017 con il reg. UE 2017/227, il decaBDE è stato introdotto nell'allegato XVII del reg. REACH (vedi paragrafo 1.2.).

Il principale utilizzo del c-decaBDE ha interessato il tessile e la plastica, ricoprendo diversi settori commerciali e prodotti. Le applicazioni tessili hanno contribuito per circa il 10% dell'uso totale. Il rimanente 90% è stato utilizzato nelle plastiche, perciò maggiore attenzione è rivolta alle materie plastiche utilizzate per le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) (alloggiamenti di computer e TV, cavi e fili) (UNEP, 2017b). In Europa, la percentuale di c-decaBDE utilizzata per le plastiche è stata dell'81,7% nel 2002, diminuendo fino al 66% nel 2010 e raggiungendo valori al di sotto del 50% nel 2014 (VECAP, 2014).

La dir. UE 2011/65 (nota anche come direttiva RoHS) limita l'uso di determinate sostanze pericolose nelle AEE. Poiché questa direttiva limita i PBDE come gruppo di sostanze, si applica, perciò, anche al decaBDE. Gli Stati membri sono tenuti a garantire che qualsiasi apparecchiature elettriche ed elettroniche immesse sul mercato, non contenga PBDE in concentrazioni superiori allo 0,1% (1000 mg/kg) in peso in materiali omogenei (EU, 2019).

**Tabella 9.** Utilizzo di c-decaBDE nei polimeri ed applicazioni finali.

Gruppi di polimero contenente c-decaBDE	Applicazioni finali								
	Materiale elettronico	Cavi	Edifici pubblici	Materiale da costruzione	Automobili	Aviazione	Prodotti per archiviazione e distribuzione	Tessile	Emulsioni e rivestimenti
Poliolfine (PE, PP, EVA) <sup>1</sup>	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Stireni (PS, HIPS, ABS) <sup>2</sup>	X		X	X	X	X	X		
Ingegneria termoplastica (Poliesteri (PET, PBTF), PA, PC, PC-ABS, PEE-HIPS) <sup>3</sup>	X	X	X	X	X	X		X	X
Termostabili (UPE, resine epossidiche, resine di melamina) <sup>4</sup>	X		X	X	X	X	X	X	X
Elastomeri (Gomma EPDM, PUR termoplastico, EVA) <sup>5</sup>	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Emulsioni e rivestimenti acquosi <sup>6</sup>	X	X	X	X	X			X	X

Fonte: US EPA, 2014a.

Note:

<sup>1</sup> Polietilene (PE), Polipropilene (PP), Etilenvinilacetato (EVA).<sup>2</sup> Poliestirene (PS), Poliestirene ad alto impatto (HIPS), Acrilnitrile butadiene stirene (ABS).<sup>3</sup> Polietilentereftalato (PET), Polibutilentereftalato (PBTF), Poliacetilene (PA), Policarbonato (PC) e PC-ABS, Polietilene-Polistirene ad alta densità (PE-HD), Etere PE HIPS.<sup>4</sup> Poliestere (indurente) insaturo (UPE), resine epossidiche, resine di melamina.<sup>5</sup> Monomero etilene-propilene diene (EPDM), Poliuretano termoplastico (PUR, termoplastico).<sup>6</sup> Emulsione acrilica, emulsione di policloruro di vinile (PVC), emulsione di cloruro di vinile-etilene ed emulsione di uretano.

In tabella 10 si riporta una panoramica delle quantità prodotte e consumate di c-decaBDE (UNEP, 2017b).

I dati di produzione indicano che circa il 75% di tutta la produzione mondiale dei PBDE è rappresentata dal c-decaBDE (EU, 2019). La produzione totale di c-decaBDE nel periodo compreso tra il 1970 e il 2005 è stata tra 1,1 e 1,25 milioni di t (UNEP, 2014a, 2015a).

Secondo l'“International Bromine Council” (BSEF), in Europa attualmente la produzione di decaBDE è stata interrotta (Potrykus A. *et al.*, 2019).

**Tabella 10.** Produzione e consumo globale di c-decaBDE.

Quantità (t)	Anno	Consumi
30.000	1994	Consumo globale.
56.100	2001	Consumo globale.
56.150	2001	Domanda di mercato del c-decaBDE nel 2001 in America (24.500 t), Europa (7.600 t) ed Asia (24.050 t).
11.484	2007	Importazione nell'UE27.
3.000	2009	Ingresso nel mercato canadese nel 2009 (sostanza e prodotti importati); alcuni PBDE sono stati esportati dal Canada come prodotti finiti.
25.000-50.000	2011	Consumo globale.
4.133	2012	Importazione nell'UE27 (andamento decrescente dal 2007).
8.215	2012	Volumi nazionali prodotti negli Stati Uniti che include produzione e importazione.
1.600	2013	Consumo in Giappone.
<1.000	2013	In Giappone c-decaBDE è stato prodotto ed importato in quantità inferiori a 1.000 t (produzione e importazione ancora in corso, 2014).
1.000-2.500	2014	Volumi venduti in Europa dalle aziende associate del VECAP e dall'Associazione dei produttori di ritardanti di fiamma (EFRA) nel 2014.

Fonte: UNEP, 2017b.

### 2.2.2. Ciclo di vita del decaBDE

La particolarità del c-decaBDE è di poter essere utilizzato in una vasta gamma di applicazioni e di avere un ciclo di vita complesso, che coinvolge diversi prodotti e flussi di rifiuti. Durante il riciclaggio dei rifiuti contenenti decaBDE, la sostanza può finire in materiali secondari, reimmettendosi nel mercato in diversi prodotti.

Al fine di comprendere al meglio la presenza ed i livelli di decaBDE e di altri PBDE nei prodotti, nei vari tipi di rifiuti e nei materiali riciclati (secondari) è importante evidenziare le informazioni esistenti sul flusso di materiale, sul ciclo di vita e sugli usi.

Il ciclo di vita di decaBDE inizia con la sua produzione seguita dalla prima e seconda linea di utilizzo industriale, compresa la produzione e la formulazione di materie prime. Gli utenti che acquistano decaBDE tramite distributori (e non da importatori o produttori) sono considerati dall'industria utenti "di seconda linea" (RPA, 2014).

In tabella 11 si riportano le informazioni riferite ad uno studio pubblicato nel 2014 (RPA, 2014), relative alle principali applicazioni nei settori di utilizzo del decaBDE e le successive fasi del ciclo di vita.

Le formulazioni e le materie prime, tra cui il decaBDE, vengono quindi utilizzati per la produzione di diversi articoli, relativi a prodotti utilizzati nel settore dell'edilizia e delle costruzioni, del tessile e del mobile, nel settore dei trasporti e nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche. Al termine della loro vita, gli articoli vengono riutilizzati o finiscono come rifiuti. In quest'ultimo caso possono avere diversi destini (discarica, incenerimento/recupero di energia o riciclaggio dei materiali, vedi figura 4).

**Tabella 11.** Panoramica sugli usi del decaBDE ai sensi del reg. REACH. Settore industriale correlato (edilizia e costruzioni (BC), tessile e arredamento (TF), trasporti (T) e apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE)) e stima degli stadi del ciclo di vita (m: produzione, f: formulazione/composizione, c: conversione, u: uso dell'articolo, w: rifiuti).

Usi	Settore industriale				Stadi del ciclo di vita				
	BC	TF	T	AEE	m	f	c	u	w
Adesivo e sigillante	X	X	X	(X)		X		X	
Rivestimenti e formulazione di inchiostri***	X	X	X	X		X			
Rivestimento utilizzato nella parte posteriore del tessuto		X				X	X		
Applicazione nei rivestimenti ed inchiostri (consumo, uso industriale e professionale)***	X	X	X	X			X	X	
Rivestimento utilizzato nel tessile		X				X	X		
Rivestimento-applicazione industriale	X	X	X	X			X		
Conversione	(X)	(X)	(X)	(X)			X		
Riempimento a base di dispersione utilizzata nei trasporti			X				X	X	
Riempimento a base di dispersione utilizzata nelle costruzioni***	X						X	X	
Produzione di schiuma per le costruzioni***	X					X	X	X	
Formulazione della preparazione nei ritardanti di fiamma	X	X	X	X		X			
Preparazione del rivestimento formulato	X	X	X	X		X			
Formulazione poliestere e S102E* - dispersione riempita di liquido	X	X	X	X		X			
Produzione di composti industriali	X					X	X		
Produzione di resine formulate (strato di gel, ecc.)	X	X	X	X		X	X		
Produzione di resine estere vinilico***	X	X	X	X		X			
Applicazione professionale di rivestimento***	X	X	X	X			X	X	
Produzione di compositi professionali***	X						X		
Riciclo	(X)	(X)	(X)	(X)					X
Produzione termoplastica (compositi)	X	X	X	X		X			
Termoplastiche utilizzate nelle automobili			X			X	X	X	
Termoplastiche utilizzate nelle costruzioni	X					X	X	X	
Trasformazione**.*	(X)	(X)	(X)	(X)			X		
Fili e cavi utilizzati nelle automobili			X			X	X	X	
Composito di legno e plastica***	X					X	X	X	

Fonte: ECHA, 2015; RPA, 2014.

\*S102E si riferisce alla miscela decaBDE commerciale; l'uso più comune descrive la preparazione della formulazione, che viene applicata come rivestimento nella parte posteriore dei tessuti.

\*\*Il termine trasformazione si riferisce alla produzione di articoli in plastica (semilavorati o finiti).

\*\*\*Le fasi del ciclo di vita riportate da RPA (2014) non potevano essere consolidate attraverso consultazioni.

Note:

Si presume che le formulazioni dei ritardanti di fiamma, i rivestimenti, le resine, i poliesteri e i termoplastici siano applicati in tutti i settori indicati. Si presume che i materiali compositi siano utilizzati nel settore dell'edilizia e delle costruzioni. Per gli usi identificati di conversione, riciclaggio e trasformazione si stima che questi processi avvengano in tutti i settori indicati.

Considerando solo il primo utilizzo (nessun riutilizzo e/o stoccaggio) dei prodotti contenenti PBDE, negli Stati Uniti e nel Canada si è stimato che circa il 60% dello stock di PBDE del 2014 (ca. 70.000 t), di cui il 95% costituito da decaBDE, rimarrà ancora in fase di utilizzo nel 2020 (Abbasi G. *et al.*, 2015).

### 2.2.3. Livelli di c-decaBDE nei rifiuti

I rifiuti possono contenere concentrazioni variabili di c-decaBDE, a seconda delle quantità in cui il decaBDE era originariamente presente in prodotti specifici e delle quantità rilasciate durante l'uso del prodotto e la gestione a fine vita.

Negli ultimi anni, la produzione e l'uso di c-decaBDE è diminuita progressivamente, tuttavia i prodotti contenenti c-decaBDE entrano ancora ad oggi nel ciclo dei rifiuti. A causa dell'elevato utilizzo nei prodotti elettronici, nelle materie plastiche e nei tessuti, il c-decaBDE è presente in molti tipi di rifiuti, inclusi i rifiuti elettronici, VFU, rifiuti ingombranti e rifiuti urbani.

Al termine della loro vita utile, le AEE contribuiscono ai RAEE. L'elevato utilizzo di decaBDE nelle materie plastiche, con particolare riferimento all'utilizzo negli apparecchi elettronici, ha portato a significative concentrazioni nei rifiuti elettronici (E-waste) (NO EA, 2015). Le concentrazioni medie di prodotti AEE e di RAEE variano tra 0% e 0,3% con concentrazioni elevate per TV e monitor a tubo catodico e apparecchiature per ufficio (NO EA, 2015).

Il decaBDE è presente nei residui di frantumazione dei RAEE, VFU ed altri materiali di scarto che vengono spesso trattati insieme negli stessi impianti di frantumazione. In tabella 12 si riportano i livelli di c-decaBDE (BDE-209) in E-waste/prodotti elettronici.

**Tabella 12.** Livelli di c-decaBDE (BDE-209) in mg/kg nei residui di frantumazione.

Stato	Anno	ASR <sup>1</sup> (mg/kg)	Miscela SR <sup>2</sup> (mg/kg)	SR E-waste <sup>3</sup> (mg/kg)	Fonte
Olanda	2013	0,2-70	6-810	6,4-3.300	(IVM e IVAM, 2013)
Norvegia	~2012	11-40**		5-12**	(COWI, 2013)
Giappone	>2000*	123 (37-180)**			(MOE, 2011)
Regno Unito	2011	118-2.163** (11,5-3.915)			(Peacock J. <i>et al.</i> , 2012)
USA	2004			43,5**	(Petreas M. <i>et al.</i> , 2009)
Finlandia	~2003	0,01		60	(Sinkkonen S. <i>et al.</i> , 2004)
Cina	2007			3,26 (0,98-6,39)**	(Ma J. <i>et al.</i> , 2009)
Danimarca	-			0-3; 100	(Schlummer M. <i>et al.</i> , 2007)

Fonte: NO EA, 2015.

\*Tempo di produzione dei VFU, gli altri valori indicano il tempo approssimato di campionamento.

\*\*Valori medi.

#### Note

<sup>1</sup> Contenuto di PBDE nei residui di frantumazione delle automobili assemblate prima del 2001 (i valori per gli ASR sono relativi ai VFU in ingresso e non alla miscela).

<sup>2</sup> Dalla frantumazione di automobili e E-waste.

<sup>3</sup> Principalmente da materiale elettrico.

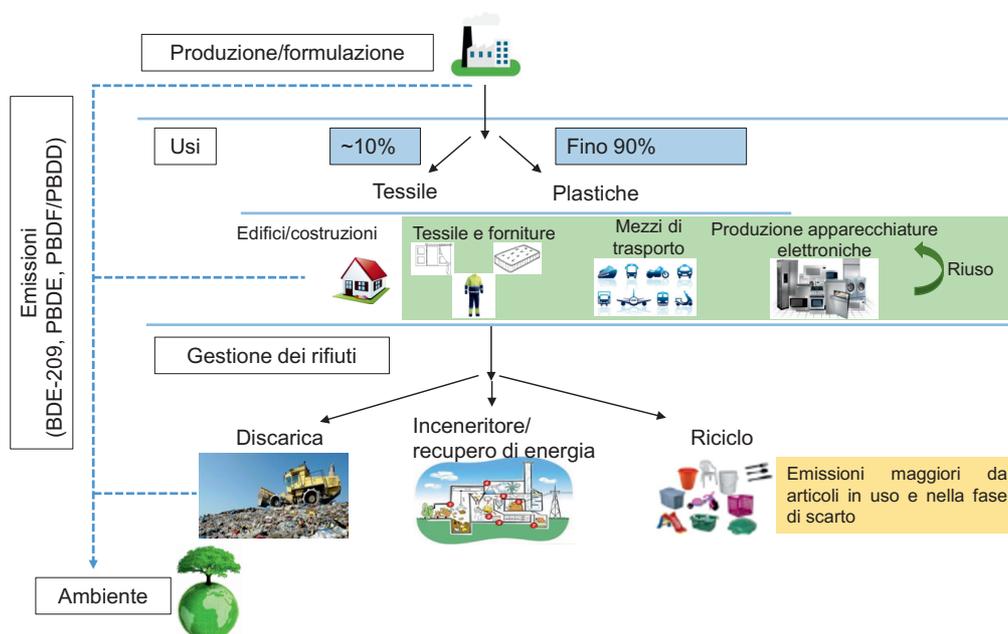
Stime specifiche e affidabili sulle quantità di decaBDE nei flussi di rifiuti specifici non sono fattibili a causa di informazioni limitate sulla storia dei consumi nell'UE. I tempi di vita dei prodotti sono di fondamentale importanza quando si stima la presenza di decaBDE in prodotti, rifiuti e materiali riciclati. La durata media di un prodotto dipende dal prodotto stesso (tabella 13).

**Tabella 13.** Flussi di materiale associati alle principali applicazioni.

Settore di origine	Apparecchiature elettriche ed elettroniche	Trasporti	Edilizia e costruzioni	Tessile e arredamento
Livelli di concentrazione nei prodotti (% , mg/kg)	15	2,3	30	12
Tempi di vita dei prodotti (t)	9(+/-5)	17-20	50(+/-25)	10(+/-3)
Rifiuti (t/a)	600	100	1.500	Utilizzo limitato

Fonte: EU, 2019.

Successivamente ai tempi di vita del prodotto, i prodotti vengono smaltiti come rifiuti e causano la contaminazione dei flussi di rifiuti e possibilmente anche durante la fase di riciclaggio (figura 4).

**Figura 4.** Portata, ciclo di vita ed uso del decaBDE. Fonte: Säll L. *et al.*, 2015.

Nonostante l'eliminazione graduale dell'uso di decaBDE nell'UE, può ancora verificarsi la sua presenza nei riciclati e nei nuovi prodotti per una serie di motivi:

- contaminazione non intenzionale in tracce (UTC=10 mg/kg o 0,001% in peso per decaBDE è stato definito solamente a giugno 2019 nell'allegato I al regolamento 2019/1021);
- importazioni di prodotti contenenti decaBDE al di fuori dell'UE;
- riciclaggio di prodotti contenenti decaBDE al di sotto del Low POP Content Limit (LPCL) (allegato IV al documento) secondo l'allegato IV del regolamento POP LPCL definito dall'UE solo per la somma di PBDE=1.000 mg/kg o 0,1% in peso;
- riciclaggio involontario di prodotti contenenti decaBDE al di sopra del Maximum POP Content Limit (MPCL) (allegato IV al documento) secondo l'allegato IV del regolamento POP dell'UE (LPCL ancora da definire).

## 2.3. Esposizione e cenni agli effetti sull'uomo

### 2.3.1 Destino ambientale

In virtù delle sue proprietà chimico-fisiche (vedi allegato V), ci si attende che il BDE-209 sia essenzialmente adsorbito alla frazione organica. La maggior parte del BDE-209 si accumula nel suolo e nei sedimenti (>96%), in funzione della matrice in cui viene rilasciato (suoli o acque) mentre meno del 3,4% è associato all'aria e alla fase acquosa (Environment Canada, 2010).

Il BDE-209 è considerato un importante congenere dei PBDE, i livelli in aria a basse latitudini contribuiscono al trasporto a lungo raggio e all'inquinamento nelle aree più remote del pianeta (Artico e Antartico). Il BDE-209 è presente nel biota, spesso ad elevate concentrazioni, dove insieme ad altri PBDE, bioaccumula e biomagnifica attraverso la catena alimentare (UNEP, 2014b).

Biodegradazione e fotodegradazione sono i due principali meccanismi di trasformazione del decaBDE nell'ambiente. L'elevata persistenza di BDE-209 nel suolo, nei sedimenti e nell'aria, sembra dipendere dai lenti processi di biodegradazione, dal grado di esposizione alla luce e da un effetto schermatura da parte delle matrici sulle quali è assorbito (ECHA, 2012).

Nell'ambiente, il decaBDE è debromurato a tetra-, epta-, octa- e nonaBDE che a loro volta hanno caratteristiche di POP o agiscono come precursori di tali sostanze. La tossicità dei congeneri con basso grado di bromurazione è ben nota.

Le principali fonti di emissione in aria derivano dai processi di lavorazione della gomma e dei polimeri e dallo smaltimento dei tessuti. Per quanto riguarda le acque reflue, la principale fonte di inquinamento è rappresentata dalla formulazione e dal rivestimento tessile; mentre la perdita di particolato nello smaltimento tessile è la principale fonte di decaBDE nelle emissioni dirette alle acque superficiali e al suolo industriale/urbano (Danish EPA, 2014).

Il trattamento industriale, l'uso dei prodotti di consumo e lo smaltimento dei rifiuti sono fonti di emissione di PBDE nell'ambiente; il rilascio di c-decaBDE nell'ambiente può continuare anche durante la fase di vita come rifiuto, a seconda della gestione dei rifiuti (riciclaggio, recupero di energia, incenerimento, deposito in discarica). I rifiuti sono dunque fonte di emissioni ambientali e l'esposizione dei lavoratori può destare preoccupazione, specialmente nei paesi in via di sviluppo e per i lavoratori coinvolti nella gestione dei RAEE (BiPRO, 2011).

### 2.3.2. Caratteristiche di pericolo e cenni agli effetti sull'uomo

Numerosi studi hanno valutato il rischio legato all'esposizione al BDE-209 e ad altri PBDE per l'uomo. L'obiettivo principale è stato quello di valutare il rischio di neurotossicità dello sviluppo, che è generalmente considerato l'effetto più critico nei mammiferi. L'esposizione avviene già durante le fasi iniziali dello sviluppo umano, cioè nell'utero attraverso il trasferimento placentare e postnatale tramite il latte materno (Coakley J.D. *et al.*, 2013).

Pur avendo un numero limitato di casi studio, è stata dimostrata una relazione tra i livelli di BDE-209 nel colostro e livelli inferiori nello sviluppo mentale per i bambini di età compresa tra 12 e 18 mesi (Gascon M. *et al.*, 2012); inoltre è stato osservato come l'esposizione prenatale o postnatale umana a BDE-209 possa ritardare le cognizioni e influisce potenzialmente sullo sviluppo neurologico (Chao H.R. *et al.*, 2011).

Elevate concentrazioni di decaBDE sono state rinvenute nei lavoratori addetti allo smantellamento dei dispositivi elettronici, tecnici informatici, addetti alla produzione di apparecchiature elettriche e persone residenti nelle zone limitrofe alle strutture per il riciclaggio. Gli studi fino ad ora condotti per valutare gli effetti dei PBDE nei confronti dei mammiferi hanno per la maggior parte riguardato topi ed altri roditori; i risultati ottenuti hanno evidenziato: effetti tossicocinetici, effetti sul metabolismo, irritazione e sensibilizzazione, effetti sulla riproduzione, mutagenicità e cancerogenicità (IARC, 1999).

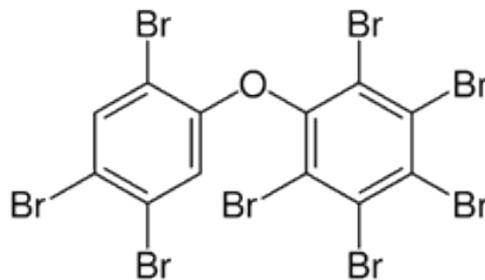
**Tabella 14.** Classificazione CLP e IARC del c-decaBDE (BDE-209).

Miscela commerciale	Numero CAS	Classificazione armonizzata UE (reg. CLP)		Classificazione IARC
BDE-209	1163-19-5	Acute Tox 4	H302; H312; H332	3 (Monogr. 71, 1999)
		Aquatic chronic 4	H413	
		Eye Irrit. 2	H319	
		Muta. 2	H341	
		Repr. 1B	H360(D)	
		STOT RE 2	H373	
		Skin Irrit. 2	H315	
		STOT SE 3	H335	

### 3. Octabromodifenilietere - octaBDE

#### 3.1. Identità chimica e commerciale

L'octaBDE commerciale (c-octaBDE) è una miscela complessa la cui composizione può variare a seconda del produttore, della miscela dei prodotti o di quelli prodotti precedentemente nei paesi non UE (UNEP, 2007). La formula chimica generale dell'octaBDE è  $C_{12}H_2Br_8O$ , la cui struttura è riportata nella figura seguente (figura 5).



**Figura 5.** Struttura generica dell'octabromodifenilietere (octaBDE).

La miscela commerciale c-octaBDE è una complessa combinazione di isomeri e congeneri (tabella 15).

**Tabella 15.** Composizione del c-octaBDE (DE-79).

Componenti principali	Congeneri	% in peso
pentaBDE	BDE-99 ecc.	0,5
esaBDE	BDE-153 BDE-154 ecc.	12
eptaBDE	BDE-175 BDE-183 ecc.	45
octaBDE	BDE-203 BDE-204 ecc.	33
nonaBDE	BDE-207 BDE-208	10
decaBDE	BDE-209	0,7

Fonte: Environment Canada, 2013.

In base alla struttura chimica, esistono 12 possibili isomeri di octaBDE e 24 possibili isomeri di eptaBDE. Nonostante il congeneri predominante sia l'eptaBDE, la miscela si chiama octa- in quanto

prende in considerazione la media del numero di atomi di bromo presenti, che corrisponde a 8 (2 congeneri con 6 atomi, 3 congeneri con 7 atomi, 3 congeneri con 8 atomi, 2 congeneri con 9 atomi e un congenere con 10 atomi).

Il prodotto commerciale si presenta come una polvere biancastra. L'octaBDE commerciale è una miscela complessa e ciò rende difficile la determinazione di alcune proprietà chimico-fisiche poiché la sostanza ha una bassissima solubilità in acqua, elevata tensione di vapore e un valore del coefficiente di partizione ottanolo/acqua ( $K_{OW}$ ) molto elevato (ECB, 2003).

Le corrispondenze chimiche dell'octaBDE sono riportate in tabella 16.

**Tabella 16.** Identità chimica dell'octaBDE.

<b>Tipologia POP</b>	Prodotto industriale
<b>Numero CAS</b>	32536-52-0
<b>Nome CAS</b>	1,1'-ossi(bis)-octabromo-benzene
<b>Numero EC</b>	251-087-9
<b>Nome IUPAC</b>	1,2,3,4-tetrabromo-5-(2,3,4,5-tetrabromofenossi) benzene
<b>Sinonimo(i)</b>	1,1'-Ossibis(2,3,4,5-tetrabromobenzene); difenil etere, octabromo derivato; octabromodifenil ossido; 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromodiphenyl ether; 2,3,4,5,2',3',4',5'-Octabromodiphenyl ether.
<b>Nome commerciale</b>	Octabromodiphenyl ether; 1,1'-Oxybis(2,3,4,5-tetrabromobenzene); Diphenyl ether, octabromo derivative; 32536-52-0; 85446-17-9; UNII-67XQ4G0A4Y; OCTABROMODIPHENYLETHER; AC106WXI; 1,2,3,4-tetrabromo-5-(2,3,4,5-tetrabromophenoxy)benzene; DE 79; DSSTox_CID_4236; PBDE 194; BDE 194; NCGC00090915-01.

Le principali proprietà chimico-fisiche e tossicologiche dell'octaBDE sono riportate rispettivamente negli allegati V e VI.

## 3.2. Articoli, rifiuti e materiali riciclati contenenti octa-BDE

### 3.2.1. Usi e produzioni industriali

Il principale utilizzo della miscela commerciale c-octaBDE è stato nei polimeri di acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), che rappresentano circa il 95% di c-octaBDE fornito nell'UE. L'ABS è stato utilizzato principalmente come rivestimento/involucro di AEE, in particolare per custodie di tubi a raggi catodici (CRT) e apparecchiature per ufficio quali fotocopiatrici e stampanti. Il 95% di c-octaBDE è stato utilizzato nei polimeri ABS, mentre il 5% per usi minori quali il polistirene ad alto impatto (HIPS), polibutilene tereftalato (PBTF) e polimeri poliammidici. La maggior parte di questi polimeri è stata utilizzata in elettronica e in quantità minore nel settore dei trasporti. Ulteriori usi comprendono nylon, polietilene a bassa densità, policarbonato, resine fenolformaldeidiche, poliesteri insaturi, adesivi e rivestimenti. In tabella 17 sono riportati gli usi e le applicazioni (passate) di c-octaBDE in vari materiali (BiPRO, 2011).

**Tabella 17.** Utilizzo di c-octaBDE ed applicazioni finali.

Usi storici	Applicazioni finali				
	Rivestimenti AEE	Prodotti plastici	Adesivi e rivestimenti	Tessile	Materiale da costruzione
Polimeri (ABS)	X	X	X	X	X
HIPS	X	X	X	X	X
Polimeri poliammidici	X	X	X	X	X
Possibili altri usi (nylon e polietilene a bassa densità, policarbonato, poliesteri insaturi, resine fenol-formaldeide)	X	X	X	X	X

Fonte: BiPRO, 2011.

Nelle principali applicazioni, si sono riscontrate concentrazioni di c-octaBDE comprese tra il 12% e il 18% in peso, circa 100.000 t ad un tasso di applicazione del 15% in peso. La quantità di polimeri trattati in precedenza è stata stimata essere di circa 800.000 t. Considerando il riciclaggio di c-octaBDE nella produzione di nuovi prodotti in plastica (contaminazione secondaria), la quantità totale di plastica interessata è probabile che sia considerevolmente più elevata di tale valore (UNEP, 2012).

La miscela commerciale di c-octaBDE è stata prodotta nei Paesi Bassi, Francia, Stati Uniti, Giappone, Regno Unito ed Israele. Dal 2004, è cessata la produzione di c-octaBDE nell'UE, negli Stati Uniti e nel Pacifico. In Europa l'immissione sul mercato e l'uso di c-octaBDE sono stati totalmente vietati nel 2003 (dir. CE 2003/11, poi assorbita dal regolamento REACH) (vedi paragrafo 1.2).

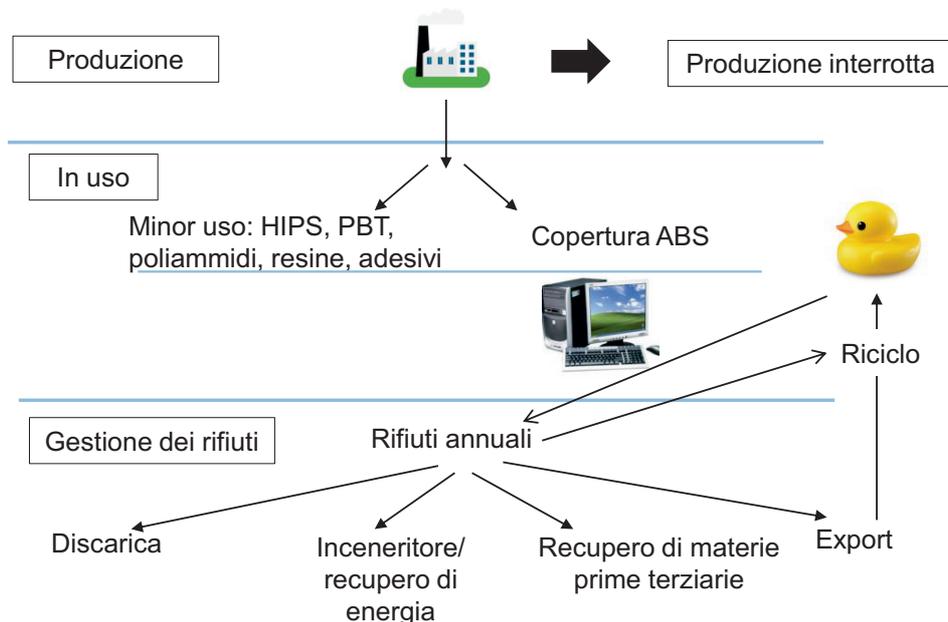
Tuttavia, anche se la produzione di c-octaBDE sembra essere interrotta, il suo rilascio dagli articoli contenenti le miscele commerciali e le operazioni di trattamento dei rifiuti, sono ancora rilevanti.

Tra il 1970 e il 2005 sono stati utilizzati circa 110.600 t di octaBDE, di cui 94.010 t sono state esportate. Delle 16.590 t utilizzate in Europa, 11.060 t sono state importate in articoli finiti, mentre 5.530 t sono state ritrovate come sostanza tal quale (POP Waste, 2010). La maggior parte di c-octaBDE è stato utilizzato al di fuori dell'Europa (circa l'85%), il restante 15% è stato utilizzato in Europa come sostanza o importato in articoli finiti. Questi dati, sono in linea con le stime dell'organizzazione internazionale dell'industria chimica del Bromo (BSEF), secondo cui la domanda totale del mercato per il c-octaBDE utilizzato in America e in Asia è stata di circa il 40%, il 15% in Europa e il 5% nel resto del mondo (BSEF, 2003).

### 3.2.2. Ciclo di vita dell'octaBDE

La presenza di c-octaBDE è particolarmente rilevante nel settore AEE a causa dell'elevato utilizzo negli ABS ed in alcuni HIPS. Quanto detto trova riscontro anche nella maggior quantità di RAEE contenenti octaBDE; trattati con le normali tecniche esistenti per la gestione per i rifiuti, evidenziano infatti la presenza in discarica di materiale plastico contaminato da octaBDE. In particolare, al

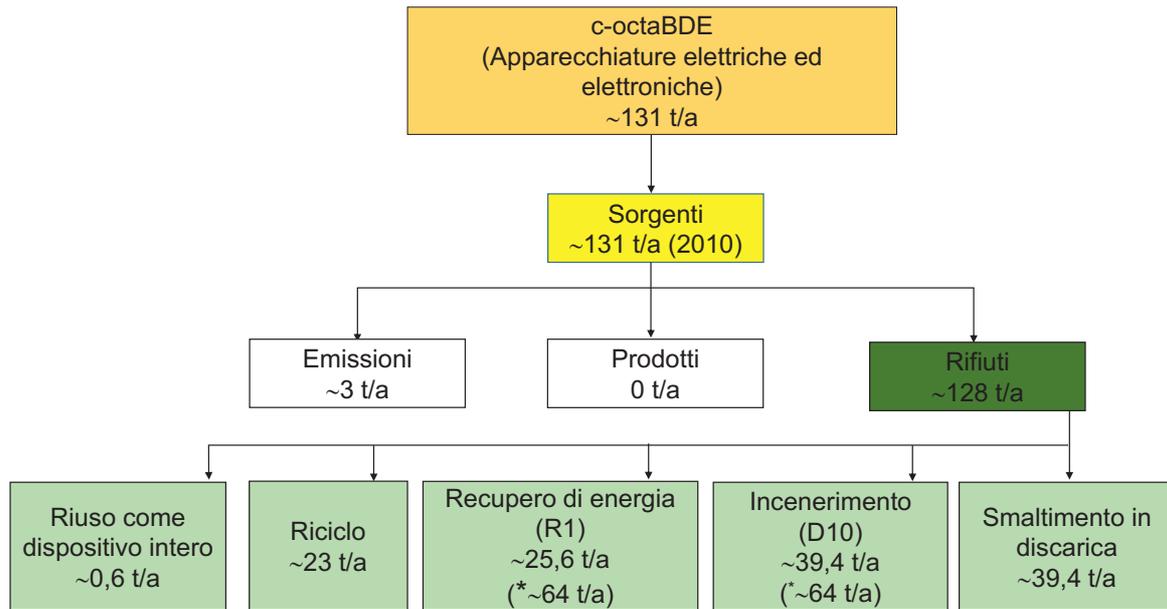
momento del riciclaggio dei RAEE, l'octaBDE può essere presente nei materiali riciclati (secondari), rientrando nel mercato in diversi prodotti (figura 6) (Watson A. *et al.*, 2010).



Fonte: BiPRO, 2011.

**Figura 6.** Ciclo di vita ed uso dell'octaBDE.

In figura 7 si riporta il bilancio di massa del c-octaBDE come risultato di analisi dettagliate. Le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) sono state identificate come unica fonte rilevante di c-octaBDE (~131 t/anno). I dati europei sulle sorgenti riportano che circa 128 t/anno sono riconducibili a rifiuti; la distribuzione complessiva è di circa il 2,3% per le emissioni e il 97,7% per i rifiuti. In particolare, 128 t/anno di c-octaBDE nel settore delle AEE corrispondono a ~8 t/anno di pentaBDE, 8 t/anno di esaBDE e 45 t/anno di eptaBDE. Si evidenzia come siano stati considerati solamente i congeneri rilevanti.



**Figura 7.** Bilancio di massa globale del c-octaBDE dalle sorgenti alle attuali operazioni di smaltimento/recupero nell'Unione Europea. Fonte: BiPRO, 2011.

\*Scenario 2: c-octaBDE contenente plastica RAEE separato e incenerito, R1/D10

### 3.3. Esposizione e cenni agli effetti sull'uomo

#### 3.3.1. Destino ambientale

Il rilascio del prodotto nei comparti ambientali può avvenire in diversi stadi della filiera produttiva: durante la preparazione industriale, l'assemblaggio con i polimeri plastici e l'utilizzo dei prodotti finali, nonché durante le operazioni di gestione dei rifiuti.

Nell'ambiente, il c-octaBDE è difficilmente degradabile e presenta un elevato valore di  $K_{ow}$ , che gli conferisce un'elevata affinità nei sedimenti e nel comparto suolo e una scarsa mobilità in tali matrici ambientali. L'octaBDE non è molto bioaccumulativo, ma la miscela commerciale contiene una significativa quantità di esaBDE, il quale è affine al tessuto adiposo degli organismi viventi (adsorbimento e bioaccumulo). L'octaBDE nell'aria si trova prevalentemente adsorbito al particolato atmosferico, mentre una quota esigua può presentarsi in fase gassosa (US EPA, 2010).

#### 3.3.2. Rischi per la salute umana

L'esposizione occupazionale può avvenire durante la fabbricazione della miscela commerciale nell'industria della plastica, nella fabbricazione delle attrezzature e durante l'uso degli articoli contenenti tale sostanza. L'octaBDE è una sostanza solida con una pressione di vapore estremamente bassa, pertanto l'inalazione delle polveri e il contatto dermico sono le vie principali di esposizione. Si consideri comunque che l'esposizione orale non è particolarmente rilevante nelle normali pratiche lavorative, in quanto il prodotto non è utilizzato tal quale, ma incorporato nelle numerose ed eterogenee sostanze plastiche.

Nonostante il c-octaBDE sia una sostanza allo stato solido, con una bassa pressione di vapore a temperatura ambiente (vedi allegato V), all'aumentare della temperatura la tensione di vapore aumenta ed il conseguente rilascio di octaBDE potrebbe dar luogo ad una esposizione per inalazione. Studi condotti su animali hanno mostrato: effetti tossicocinetici, effetti sul metabolismo, tossicità acuta, tossicità sub-acuta e sub-cronica, cancerogenicità.

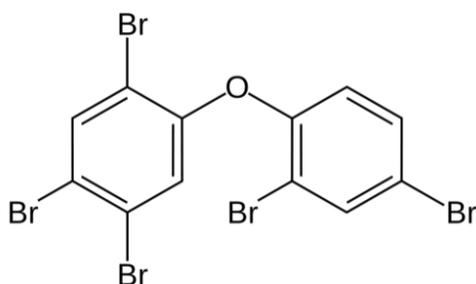
**Tabella 18.** Classificazione CLP e IARC dell'octaBDE.

	<b>N° CAS</b>	<b>Classificazione armonizzata UE (Reg. CLP)</b>		<b>Classificazione IARC</b>
octaBDE	32536-52-0	Repr. 1B	H360(Df)	–

## 4. Pentabromodifeniletere – pentaBDE

### 4.1. Identità chimica e commerciale

In base alla struttura chimica, esistono 46 possibili isomeri di pentaBDE e 42 possibili isomeri di tetraBDE. La formula chimica generale del pentaBDE è  $C_{12}H_5Br_5O$ , la struttura chimica è riportata nella figura seguente (figura 8).



**Figura 8.** Struttura generica del pentabromodifeniletere (pentaBDE).

Commercialmente il pentaBDE (c-pentaBDE) è una miscela commerciale di congeneri di bromodifenileteri in cui i maggiori costituenti sono il pentaBDE (BDE-99, ~ il 60%) e il tetraBDE (BDE-47, ~ il 30%) (tabella 19).

**Tabella 19.** Composizione del c-pentaBDE.

Componenti principali	Congeneri	% in peso
tetraBDE	BDE-47 ecc.	24-34
pentaBDE	BDE-99 ecc.	50-62
esaBDE	BDE-153 BDE-154 ecc.	4-12
eptaBDE	BDE-175 BDE-183 ecc.	tracce

Fonte: Environment Canada, 2013.

La composizione delle miscele può variare a seconda dei paesi in cui viene prodotto (SFT, 2009).

Le corrispondenze chimiche del pentaBDE sono riportate in tabella 20.

Tabella 20. Identità chimica del pentaBDE.

<b>Tipologia POP</b>	Prodotto industriale
<b>Numero CAS</b>	32534-81-9
<b>Nome CAS</b>	1,1'-ossibis-pentabromo-benzene
<b>Numero EC</b>	251-084-2
<b>Nome IUPAC</b>	1,2,4-tribromo-5-(2,4-dibromofenossi) benzene
<b>Sinonimo(i)</b>	DE 71; DE-71; 2,2',3,4,4'-pentabromodifeniletere; 2,2',4,4',5-pentaBDE; 2,2',4,4',5-pentabromodifeniletere; 2,2',4,4',6-pentabromodifeniletere; PBDE; PBDE 100; PBDE 85; PBDE 99.
<b>Nome commerciale</b>	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether; 60348-60-9; PBDE 99; BDE-99; 1,2,4-Tribromo-5-(2,4-dibromophenoxy)benzene; BDE 99; BDE No 99 solution; CHEBI:81582; WHPVYXDFIXRKLN-UHFFFAOYSA-N; DE 71; Benzene, 1,2,4-tribromo-5-(2,4-dibromophenoxy)-; Pentabromodiphenyl oxide (technical); Benzene, 1,1'-oxybis-, pentabromo deriv.; DSSTox_CID_4246; Bromkal G 1; UNII-D3A2T911E; DE-71; Planelon PB 501; Saytex 125.

Le principali proprietà chimico-fisiche e tossicologiche del c-pentaBDE sono riportate rispettivamente negli allegati V e VI.

## 4.2. Prodotti, rifiuti e materiali riciclati contenenti penta-BDE

### 4.2.1. Usi e produzioni industriali

Il c-pentaBDE è stato utilizzato principalmente in vari settori (tabella 21):

- Apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE). Computer, elettrodomestici, attrezzatura per ufficio, laminati dei circuiti stampati, involucri in plastica.
- Settore dei trasporti. Macchine, treni, aerei e navi, tessile, plastica, componenti elettrici.
- Materiale da costruzione. Schiuma per riempimento, pannelli isolanti, tubi, pannelli per pareti e pavimenti, teli di plastica, resine.
- Forniture. Imbottitura di mobili, coperture per mobili, materassi, componenti in schiuma flessibile, imballaggi a base di schiuma PUR.
- Tessile. Tende, tappeti, rivestimenti in schiuma sotto-tappeti, teloni impermeabili, indumenti da lavoro e indumenti protettivi.
- Imballaggi. Imballaggi a base di schiuma PUR.

Dal 1999, automobilistici, nei materiali da costruzione e nei rivestimenti nel settore edile. Il restante 5% è stato utilizzato nei tessuti, circuiti stampati, schiume isolanti, nastri trasportatori, lacche e oli di perforazione. l'utilizzo più comune (90-95%) del c-pentaBDE ha riguardato l'impiego nella schiuma di poliuretano (PUR) che può contenere tra il 10% e il 18% della formulazione di c-pentaBDE ed è stata utilizzata principalmente nei rivestimenti

**Tabella 21.** Utilizzo di c-pentaBDE ed applicazioni finali.

Usi storici	Applicazioni finali				
	Imbottitura, imballaggi	Materiale elettronico	Trasporti	Rivestimenti	Fluidi idraulici
Schiuma Poliuretano (PUR)	X				
Cloruro di polivinile		X			
Resine epossidiche		X			
Poliesteri insaturi (UPE)		X			
Gomme			X		
Vernici/Lacche				X	
Tessile				X	
Olio idraulico					X

Fonte: BiPRO, 2011.

Secondo le ultime informazioni della BSEF, l'uso cumulativo stimato di c-pentaBDE nel 1970 è stato di 100.000 t, diminuendo durante gli ultimi anni da 8.500 t nel 1999 a 7.500 t nel 2001.

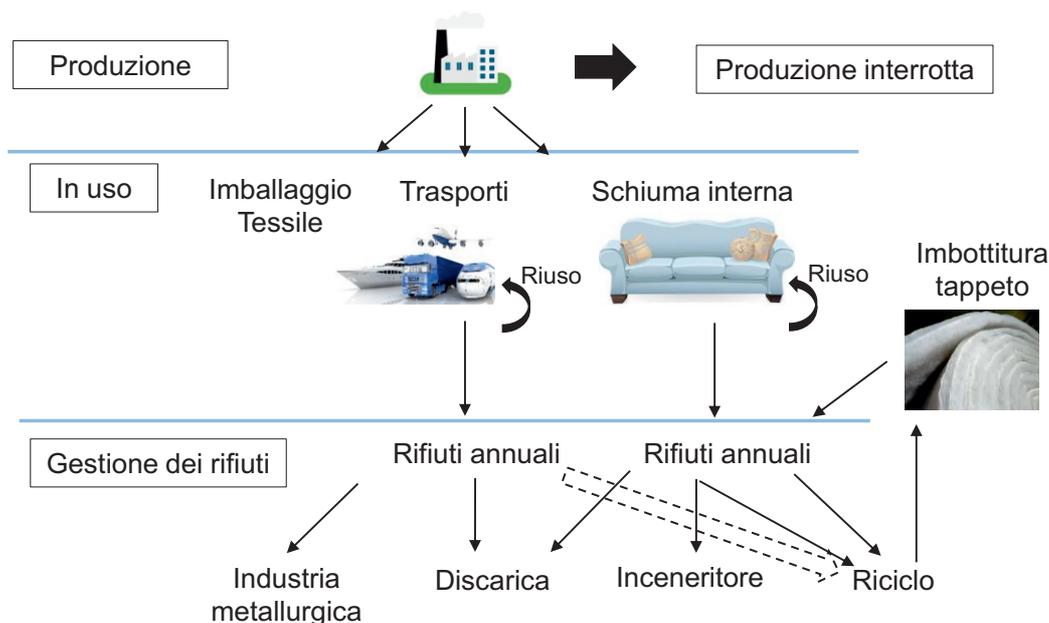
L'uso globale di c-pentaBDE dal 1970 al 2005 è stato stimato in un intervallo compreso tra 91.000 e 105.000 t, di cui una gran parte è stata utilizzata negli Stati Uniti e 15.000 t in Europa (BiPRO, 2015).

Si stima una distribuzione approssimativa dell'uso di c-pentaBDE pari al 36% nel settore dei trasporti, del 60% nel settore dell'edilizia e del 4% in vari settori (BiPRO, 2011).

La produzione di c-pentaBDE ha riguardato paesi come Israele, Giappone, Stati Uniti ed Unione europea (Peltola J. e Yla-Mononen L., 2001). Dal 2001 sono state condotte azioni per regolare o eliminare progressivamente il c-pentaBDE in diversi paesi: la produzione europea è cessata a partire dal 1997, dal 2004 ne è stato vietato l'uso, mentre l'utilizzo negli apparecchi elettrici ed elettronici è stato vietato a partire dal 1 luglio 2006 (vedi paragrafo 1.2). Nel 2009 il c-pentaBDE è stato inserito nella Convenzione di Stoccolma con lo scopo di eliminarne la produzione e l'uso. Tuttavia, in alcuni paesi le misure cautelative devono ancora essere attuate.

#### 4.2.2. Ciclo di vita del pentaBDE

A causa dell'uso nelle schiume PUR, la presenza di c-pentaBDE è particolarmente rilevante nel settore dell'arredamento (imbottitura) e automobilistico. Altri usi sono considerati di scarsa rilevanza. In particolare, al momento del riciclo di mobili e veicoli commerciali leggeri, il c-pentaBDE può finire nei materiali riciclati (secondari) e in questo modo può rientrare nel mercato sotto forma di prodotti diversi. In figura 9 si riporta, schematicamente, il ciclo di vita del c-pentaBDE.



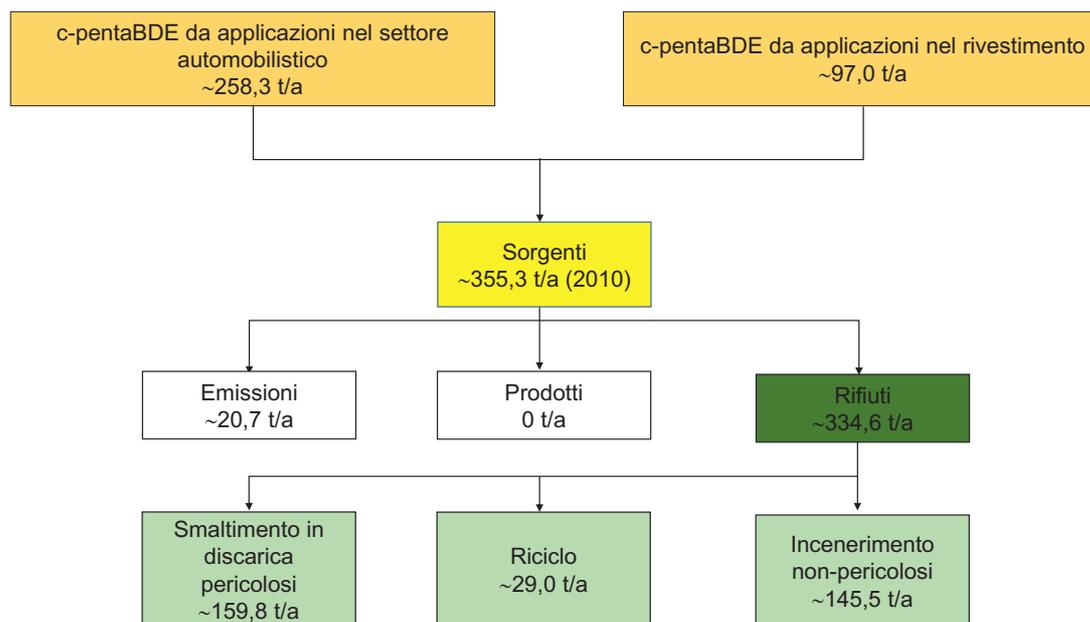
**Figura 9.** Ciclo di vita ed uso del pentaBDE. Fonte: BiPRO, 2011.

Stimando l'attuale rimanenza di c-pentaBDE, Watson e colleghi (2010) hanno evidenziato come il picco degli articoli provenienti da rifiuti contenenti c-pentaBDE nell'Unione europea si è avuto nel periodo tra il 2005 e il 2007. Ciò è dovuto principalmente alle piccole quantità utilizzate nell'Unione europea, alle deroghe sull'uso e produzione e ai tempi di vita relativamente brevi degli articoli contaminati da c-pentaBDE. Secondo tale considerazione, solo bassi livelli di c-pentaBDE dovrebbero attualmente essere presenti nei rifiuti inviati allo smaltimento nell'Unione europea. In Europa l'80-95% delle scorte di c-pentaBDE è presente in discarica o incenerito; 750-3.000 t di prodotti accumulati sono stati esportati principalmente negli Stati Uniti per il riutilizzo (imbottitura dei tappeti) insieme a minore quantità utilizzate per gli impieghi di lunga durata (isolamento in schiuma rigida). Secondo (Prevedorous K. *et al.*, 2004), le principali riserve di c-pentaBDE sono presenti nelle schiume PUR utilizzate per il 30% nelle auto, il 10% nei mobili ed il restante nel tessile, materiale da costruzione, imballaggi e applicazioni solide.

Si stima che dal 2010 circa il 92% del c-pentaBDE totale presente negli articoli finiti è stato sottoposto a specifiche operazioni di trattamento, mentre il restante 8% è stato trattato successivamente (BiPRO, 2011).

Ad oggi la frazione di c-pentaBDE che è ancora contenuta negli articoli come automobili e mobili e che entrerà ancora nel flusso di rifiuti, è diminuita significativamente.

La seguente figura, mostra il risultato complessivo delle analisi dettagliate sul bilancio quantitativo di c-pentaBDE. Prendendo in considerazione solo i congeneri rilevanti, circa 330 t/anno di c-pentaBDE corrispondono a 105 t/anno di tetraBDE, 200 t/anno di pentaBDE, 20 t/anno di esaBDE e 5 t/anno di eptaBDE. Oltre ciò bisogna considerare anche il contributo di altri congeneri del prodotto commerciale, ma in quantità inferiore.



**Figura 10.** Bilancio di massa globale del c-pentaBDE dalle sorgenti alle operazioni di smaltimento/recupero nell'Unione europea. Fonte: BiPRO, 2011.

### 4.3. Esposizione e cenni agli effetti sull'uomo

#### 4.3.1. Destino ambientale

Il c-pentaBDE si è diffuso ampiamente nell'ecosistema. I dati di monitoraggio esistenti, mostrano che il c-pentaBDE è stato rilevato in atmosfera, nel biota (uccelli marini e terrestri, mare e mammiferi terrestri, frutti di mare e pesci), nonché nei sedimenti e nel suolo (BiPRO, 2011). La bassa solubilità e la discreta volatilità, unita alla forte affinità per i substrati carboniosi, suggeriscono che il suolo è il comparto preferenziale per il penta-BDE.

Anche se poco solubili, i congeneri BDE-47 e BDE-99 sono quelli maggiormente presenti nelle acque rispetto ad altri PBDE; i due congeneri sopra citati rappresentano il 70% di tutti i PBDE riscontrati nelle acque e il 90% in soluzione (Luckey F. *et al.*, 2001). Questi due congeneri possono raggiungere le falde freatiche ed essere trasportati nelle acque sia sotto forma di soluzione che di particolato. Nell'atmosfera i congeneri della miscela si comportano come composti semivolatili, ripartendosi tra il particolato atmosferico e la fase di vapore che rappresenta la ripartizione maggiore per il BDE-47 (circa il 74-98% del prodotto) (Bidleman T.F. *et al.*, 2001).

#### 4.3.2. Rischi per la salute umana

Le principali vie di esposizione per l'uomo sono il cibo, la polvere indoor (casa e luoghi di lavoro), a causa della presenza di diversi prodotti come mobili e dispositivi elettronici. I pesci ed i prodotti agricoli sono le principali fonti alimentari di contaminazione per l'uomo e indirettamente per il latte materno. Il pentaBDE è bioaccumulabile nel tessuto adiposo dei predatori della catena alimentare,

compreso l'uomo. Ulteriori vie di contaminazione sono rappresentate dalla gestione dei rifiuti e dal materiale riciclato. Nella produzione di schiume PUR, il rilascio avviene durante la manipolazione dell'additivo (tramite scarico nelle acque) e durante la polimerizzazione e produzione (emissioni sotto forma di aerosol).

Le concentrazioni di pentaBDE nell'ambiente e nell'uomo hanno mostrato un aumento sin dagli inizi degli anni '70, con un picco intorno alla metà degli anni '90 e successiva stabilizzazione nell'Unione europea (Knudsen L.B. *et al.*, 2005), ma con un continuo incremento nell'Artico (AMAP, 2005). Questo aumento è stato osservato anche in Nord America, nell'aria, nel suolo, nei sedimenti e nella fauna selvatica.

Diversi studi hanno confermato che i vari congeneri del c-pentaBDE si accumulano nel corpo umano in maggior quantità rispetto agli altri PBDE, inoltre i penta-congeneri risultano essere maggiormente tossici. Studi condotti su animali hanno mostrato: bassa tossicità acuta, tossicità sub-acuta e sub-cronica, possibili effetti sulla riproduzione.

**Tabella 22.** Classificazione CLP e IARC del pentaBDE.

	N° CAS	Classificazione armonizzata UE (Reg. CLP)		Classificazione IARC
pentaBDE	32534-81-9	Aquatic Acute 1	H400	—
		Aquatic Chronic 1	H410	
		Lact.	H362	
		STOT RE 2	H373**	

## Bibliografia

- Abbasi G., Buser A.M., Soehl A., Murray M.W., Diamond M.L., 2015. Stocks and flows of PBDEs in products from use to waste in the U.S. and Canada from 1970 to 2020. *Environment Science Technology* 49.
- Abelsohn A., Gibson B.L., Sanborn M.D., Weir E., 2002. Identifying and managing adverse environmental health effects. 5. Persistent organic pollutants. *Canadian Medical Association Journal* 166, 1549-1554.
- Akortia E., Olukunle O.I., Daso A.P., Okonkwo J.O., 2017. Soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and trace metals from an electronic waste dump site in the Greater Accra Region, Ghana: implications for human exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 137, 247-255.
- Alcock R.E., Sweetman A.J., Prevedouros K., Jones, K.C., 2003. Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs. *Environment International* 29, 691-698.
- Aldrian A., Ledersteger A., Pomberger R., 2015. Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF. *Waste Management* 36, 297-304.
- AMAP, 2005. Fact sheet: Brominated flame retardants in the Arctic. [Online] <http://www.amap.no>.
- APAT, 2008. Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati. Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici. [Online] <http://www.isprambiente.gov.it/it/temi/siti-contaminati/analisi-di-rischio>.
- Bell L., Weber R., De Borst B., Paun M.C., Holoubek I., Kakareka S., Petrлік J., Watson A., Vijgen J., 2016. Assessment of POPs contaminated sites and the need for stringent soil standards for food and feed safety. Working document for UNEP Dioxin Toolkit and BAT/BEP group. Bratislava (Slo).
- Bemporad E. e Gasparrini G., 2013. Wastes containing new Persistent Organic Pollutants (POPs) with particular reference to PolyBromoDiphenyl Ethers (PBDEs), PerFluoroOctane Sulfonic acid and its derivatives (PFOS): emerging issues and Environmental Sound Disposal. Proceedings Sardinia 2013, Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 30 September - 4 October 2013, CISA Publisher, Italy, paper 282.
- Bidleman T.F., Alaee M., Stern G., 2001. New persistent toxic chemicals in the environment. In: S. Kalhok (ed.), *Synopsis of research conducted under the 2000/200 Northern Contaminants Program*. Department of Indian and Northern Affairs, Ottawa. 93-104.
- Binici B., Bilsel M., Karakas M., Koyuncu I., Goren A.C., 2013. An efficient GC-IDMS method for determination of PBDEs and PBB in plastic materials. *Talanta* 116, 417-426.
- BiPRO, 2011. Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. Service request under the framework contract No ENV.G.4/FRA/2007/0066. Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen.
- BiPRO, 2015. Seyring N., Kling M., Weißenbacher J., Hestin M., Lecerf L., Magalini F., Khetriwal D.S., Kuehr R. Study on WEEE recovery targets, preparation for re-use targets and on the

method for calculation of the recovery targets. Final report for the use of European Commission Services. Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen.

- Birnbaum L.S., Staskal D.F., 2004. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environment Health Perspect* 112, 9-17.
- BSEF, 2003. Bromine Science and Environmental Forum. Major brominated flame retardants volume estimate. Total market demand by region in 2001. [Online] [www.bsef.com](http://www.bsef.com). Brussels, Belgium: Bromine Science and Environmental Forum.
- Chao H.R., Tsou T.C., Huang H.L., Chang-Chien G.P., 2011. Levels of breast milk PBDEs from southern Taiwan and their potential impact on neurodevelopment. *Pediatric Research* 70, 596-600.
- Clements R.G., Boethling R.S., Zeeman M., Auer C.M., 1994. Persistent Bioaccumulative Chemicals: Screening the TSCA Inventory. Presented at the SETAC Foundation Workshop: Environmental Risk Assessment for Organochlorine Chemicals.
- Coakley J.D., Harrad S.J., Goosey E., Ali N., Dirtu A.C., Van den Eede N., Covaci A., Douwes J., Mannetje A., 2013. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in matched samples of indoor dust and breast. *Environment International* 59, 255-261.
- Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.E., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C.A., 2011. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environment International* 37(2), 532-556.
- COWI, 2013. End-of-life vehicles and environmental pollutants in material flows at shredder plants.
- Danish EPA, 2014. Survey of brominated flame retardants. Danish Epa [Online] <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/01/978-87-93026-90-2.pdf>. Environmental Protection Agency.
- Danon-Schaffer M.N., Mahecha-Botero A., Grace J.R., Ikonomou M., 2013. Transfer of PBDEs from e-waste to aqueous media. *Science of the Total Environment* 447, 458-471.
- De Boer J., Robertson L.W., Dettmer F., Wichmann H., Bahadir M., 1998. Polybrominated diphenyl ethers in human adipose tissue and relation with watching television – a case study. *Organohalogen Compounds* 35, 407-410.
- Deng C., Chen Y., Li J., Li Y., Li H., 2016. Environmental pollution of polybrominated diphenyl ethers from industrial plants in China: a preliminary investigation. *Environmental Science and Pollution Research* 23(7), 7012-7021.
- Drage D.S., Newton S., de Wit C.A., Harrad S., 2016. Concentrations of legacy and emerging flame retardants in air and soil on a transect in the UK West Midlands. *Chemosphere* 148, 195-203.
- ECB, 2003. Risk Assessment Report. Diphenyl ether, octabromo derivative. European Chemicals Bureau.
- ECHA, 2012. Support Document for identification of Bis(pentabromophenyl) ether as a substance of very high concern because of its PBT/vPvB properties (Member State Committee, 29 November 2012). European chemicals agency.
- EMPA, 2010. RoHS Substances in Mixed Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Swiss Federal Laboratories for Material Science, Technology.

- Environment Canada, 2010. Ecological State of the Science Report on Decabromodiphenyl Ether (decaBDE). Bioaccumulation and Transformation.
- Environment Canada, 2013. Environmental monitoring and surveillance in support of the chemical management plant. [Online] <http://www.ec.gc.ca>.
- EPA, 2013. EPA's Risk-Screening Environmental Indicators (RSEI) Methodology and User's Manual for RSEI Version 2.3.2 - Appendix A. Economics, exposure and technology division, Office of pollution prevention and toxics. United States Environmental Protection Agency.
- EPA, 2015. OSWER Technical guide for assessing and mitigating the vapor intrusion pathway from subsurface vapor sources to indoor air. OSWER Publication 9200.2-154.
- EPA Region 9, 2019. Toxicity and chemical/physical properties for Regional Screening level (RSL) of Chemical Contaminants at Superfund Sites. [Online] <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>. US Environmental Protection Agency.
- EU, 2019. Study to support the review of waste related issues in annexes IV and V of Regulation (EC) 850/2004. Final report for the use of European Commission Services.
- Gascon M., Fort M., Martinez D., Carsin A.E., Forns J., Grimalt J.O., Santa Marina L., Lertxundi N., Sunyer J., Vrijheid M., 2012. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk and neuropsychological development in infants. *Environment Health Perspect* 120(12), 1760-1765.
- Gevao B., Ghadban A.N., Uddin S., Jaward F.M., Bahloul M., Zafar J., 2011. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils along a rural-urban-rural transect: sources, concentration gradients, and profiles. *Environmental Pollution* 159(12), 3666-3672.
- Hale R.C., La Guardia M.J., Harvey E., Matt Mainor T., 2002. Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. *Chemosphere* 46, 729-735.
- IARC, 1999. International Agency for Research on Cancer, Monographies on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human, Volume 71, Re-evaluation of some organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide (Part 1, Part 2, Part 3).
- IARC, 2012. International Agency for Research on Cancer, Monographies on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human, Volume 101, Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water.
- Inail, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici. Di Filippo P., Riccardi C., Pomata D., Buiarelli F., Rossi V., Simonetti G., Sonogo E., 2019. Procedura sperimentale per la determinazione di ritardanti di fiamma alogenati presenti in ambienti di lavoro.
- IVM e IVAM 2013. POP-BDE waste streams in the Netherlands: analysis and inventory, Report R13-16. University of Amsterdam: Institute for Environmental Studies (IVM & IVAM).
- Jensen J., Adare K., Shearer R., 1997. Canadian Arctic Contaminants Assessment Report. Department of Indian Affairs and Northern Development: Ottawa, Canada.
- Knudsen L.B., Gabrielse G.W., Verreault J., Barrett R., Skåre J.U., Polder A., Lie E., 2005. Temporal trends of brominated flame retardants, cyclododeca-1,5,9-triene and mercury in eggs of four seabird species from Northern Norway and Svalbard. SFT-report 942/2005.

- La Guardia M.J., Hale R.C., Harvey E., 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environment Science Technology* 40(20), 6247-6254.
- Labunska I., Harrad S., Santillo D., Johnston P., Brigden K., 2013. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soil, sediment and dust samples collected from various electronic waste recycling sites within Guiyu town, southern China. *Environmental Science: Processes and Impacts* 15, 503-511.
- Li Y., Duan Y.P., Huang F., Yang J., Xiang N., Meng X.Z., Chen L., 2014. Polybrominated diphenyl ethers in e-waste: level and transfer in a typical ewaste recycling site in Shanghai, Eastern China. *Waste Management* 34, 1059-1065.
- Luckey F., Fowler B., Litten S., 2001. Establishing baseline levels of polybrominated diphenyl ethers in Lake Ontario surface waters (abstract). Abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Workshop on Brominated Flame Retardants, May 14–16, Stockholm, Sweden.
- Ma J., Addink R., Yun S., Cheng J., Wang W., Kannan K., 2009. Dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China. *Environment Science Technology*, 43.
- Matsukami H., Tue N.M., Suzuki G., Someya M., Tuyen L.H., Viet P.H., Takahashi S., Tanabe S., Takigami H., 2015. Flame retardant emission from ewaste recycling operation in northern Vietnam: environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs. *Science of the Total Environment* 514, 492-499.
- McGrath T.G., Ball A.S., Clarke B.O., 2017. Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles. *Environmental Pollution* 230, 741-757.
- McGrath T.J., Morrison P.D., Sandiford C.J., Ball A.S., Clarke B.O., 2016. Widespread polybrominated diphenyl ether (PBDE) contamination of urban soils in Melbourne, Australia. *Chemosphere* 164, 225-232.
- MOE, 2011. 2010 Survey to identify the characteristics of automotive shredder residue (summary). Japanese Ministry of the Environment.
- Morf L.S., Tremp J., Gloor R., Huber Y., Stengele M., Zennegg M., 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant. *Environment Science Technology* 39, 8691-8699.
- Muresan B., Lorgeoux C., Gasperi J., Moilleron R., 2010. Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). *Water Science and Technology* 62(4), 822-828.
- Newton S., Sellström U., De Wit C.A., 2015. Emerging flame retardants, PBDEs, and HBCDDs in indoor and outdoor media in Stockholm, Sweden. *Environmental Science Technology* 49(5), 2912-2920.
- NO EA, 2015. Norwegian (NO) Environment Agency: Literature Study – DecaBDE in waste streams, BiPRO GmbH.

- Odabasi M., Bayram A., Elbir T., Seyfioglu R., Dumanoglu Y., Ornektekin S., 2010. Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron-steel plant emissions in an industrial region in Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution* 213(1-4), 375-388.
- OECD, vari anni. OECD Series on Principles of Good Laboratory Practice and Compliance Monitoring (multiple volumes). [Online] [www.oecd.org](http://www.oecd.org).
- Ogungbuyi O., Nnorom I.C., Osibanjo O., Schlupe M., 2012. E-waste country assessment Nigeria. Secretariat of the Basel Convention (SBC), Basel Convention Coordination Centre, Nigeria and Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (Empa), Switzerland.
- Palm A., Cousins I.T., Mackay D., Tysklind M., Metcalfe C., Alee M., 2002. Assessing the environmental fate of chemicals of concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Pollution* 117(2), 195-213.
- Park J.E., Kang Y.Y., Ki W.I., Jeon T.W., Shin S.K., Jeong M.J., Kim J.G., 2014. Emission of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in use of electric/electronic equipment and recycling of e-waste in Korea. *Science Total Environmental* 470-471, 1414-1421.
- Parolini M., Guazzoni N., Binelli A., Tremolada P., 2012. Polybrominated diphenyl ether contamination in soil, vegetation, and cow milk from a high-mountain pasture in the Italian Alps. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63(1), 29-44.
- Peacock J., Turrell J., Lewin K., Glennie E., 2012. Analysis of Poly-Brominated Biphenyl Ethers (PBDEs) in Selected UK Waste Streams: PBDEs in waste electrical and electronic equipment (WEEE) and end of life vehicles (ELV). Final report for Defra, Report No.: UC8720.05.
- Peltola J. e Yla-Mononen L., 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. *TemaNord* 2001, vol. 579. Copenhagen: Nordic Council of Ministres; ISBN 92-893-0690-4, 78.
- Pérez-Vázquez F.J., Orta-García S.T., Ochoa-Martínez A.C., Pruneda-Alvarez L.G., Ruiz-Vera T., Jimenez-Avalos J.A., Gonzalez-Palomo A.K., Pérez-Maldonado I.N., 2015. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) concentration in soil from San Luis Potosi, Mexico: levels and ecological and human health risk characterization. *International Journal of Environmental Health Research* 26(3), 239-253.
- Petreas M., Oros D., 2009. Polybrominated diphenyl ethers in California waste streams. *Chemosphere* 74, 996-1001.
- POP Waste, 2010. Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs, 26 August 2010.
- POP-RC, 2013. Debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the environment; Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants Review Committee, Ninth Meeting, Rome 14-18 October, 2013. UNEP/POPS/POPRC.9/INF/19. Persistent Organic Pollution Review Committee.
- Potrykus A., Milunov M., Zotz F., de Brujine E., Weissenbacher J., Kühnl M., Broneder C., Schöpel M., 2019. Study to support the review of waste related issues in annexes IV and V of regulation (EC) 850/2004. Final report. Contract number: No 07.0201/2017/767748/ETU/ENV.B.3. Date: January 2019. Submitted by: Ramboll Environment & Health GmbH.
- Prevedouros K., Jones K.C., Sweetman A.J., 2004. Estimation of the production, consumption, and atmospheric emissions of pentabrominated diphenyl ether in Europe between 1970 and 2000. *Environment Science Technology*, 38.

- Rauert C. e Harrad S., 2015. Mass transfer of PBDEs from plastic TV casing to indoor dust via three migration pathways—A test chamber investigation. *Science of the Total Environment* 536, 568-574.
- Ronald Harkov, 1989. Semivolatile Organic Compounds in the Atmosphere. *The Handbook of Environmental Chemistry* 4/4B, 39-68.
- RPA, 2014. Georgalas B., Sanchez A., Zarogiannis P. Multiple Framework Contract with Re-opening of competition for Scientific Services for ECHA. Reference: ECHA/2011/01 Service Request SR 14: Support to an Annex XV Dossier on Bis-(pentabromophenyl) ether (DecaBDE). Risk & policy analysts.
- RIVM, 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels, RIVM Report 711701025, National Institute for Public Health and the Environment (Nederland).
- RIVM, 2009. Re-evaluation of some human-toxicological maximum permissible risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001, RIVM Report 711701092/2009, National Institute for Public Health and the Environment (Nederland).
- Sakai S., Honda Y., Takatsuki H., Watanabe J., Aoki I., Nakamura K., Shiozaki K., 2001. Polybrominated substances in waste electrical & electronic plastics and their behavior in the incineration plants. *Organohalogen Compounds* 52, 35-38.
- Salhofer S. e Tesar M., 2011. Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria. *Journal of Hazardous Materials* 186(2-3), 1481-1488.
- Säll L., Tolfsen C.C., Celius T., Moræus Olsen C., Holland J., 2015. Decabromodiphenyl ether risk management evaluation – presentation by the chair and drafter of the intersessional working group. Presentation at POPRC-11.
- Santos M.S.F., Alves A., Madeira L.M., 2016. Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems - A review. *Water Research* 88, 39-59.
- Schlummer M., Gruber L., Maurer A., Wolz G., van Eldik R., 2007. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* 67, 1866–1876.
- SFT, 2009. Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE). Norwegian Pollution Control Authority.
- Sinkkonen S., Paasivirta J., Lahtiperä M., Vattulainen A., 2004. Screening of halogenated aromatic compounds in some raw material lots for an aluminum recycling plant. *Environment International* 30(3), 363-366.
- Strakovà J., DiGangi J., Jensen G.K., 2018. Toxic Loophole – Recycling Hazardous Waste into New Products, Arnika 2018; ISBN 978-80-87651-45-2. [Online] <http://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW-WAST-ESM-AdditionalResources-ToxicLoophole-2019.English.pdf>.
- Sun H., Qi Y., Zhang D., Li Q.X., Wang J., 2016. Concentrations, distribution, sources and risk assessment of organohalogenated contaminants in soils from Kenya, Eastern Africa. *Environmental Pollution* 209, 177-185.
- Takigami H., Suzuki G., Hirai Y., Sakai S., 2008. Transfer of brominated flame retardants from components into dust inside television cabinets. *Chemosphere* 73, 161-169.

- Tasaki T., Takasuga T., Osako M., Sakai S.I., 2004. Substance flow analysis of brominated flame retardants and related compounds in waste TV sets in Japan. *Waste Management* 24, 571-580.
- Texas, 2018. Texas Commission on Environmental Quality, Toxicity and chemical/physical properties for the protective concentration levels (PCLs) in the Texas Risk Reduction Program. [Online] <https://www.tceq.texas.gov/remediation/trrp/trrppcls.html>.
- UNECE, 1998. The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs). [Online] [http://www.unece.org/env/lrtap/pops\\_h1.htm](http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm). United Nations Economic Commission for Europe. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.
- UNEP, 2001. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Stockholm (Sweden) 22 May 2001. [Online] [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf). United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2006. Report of the Persistent Pollutants Review Committee on the work of its second meeting "Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether". UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2007. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.6. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2012. Guidance on the best available techniques and best environmental practices for the recycling and disposal of articles containing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2013. Framework for the environmentally sound management of hazardous wastes and other wastes, adopted by the Conference of the Parties to the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Eleventh meeting, Geneva, 28 April–10 May 2013, UNEP/CHW.11/3/Add.1/Rev.1. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2014a. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Tenth meeting: Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its tenth meeting Addendum: Risk profile on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). UNEP/POPS/POPRC.10/10/add.2. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2014b. United Nations Environment Programme. Draft risk profile on decabromodiphenyl ether. UNEP/POPS/POPRC.10/3.
- UNEP, 2015. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eleventh meeting. Risk management evaluation on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.1. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2017a. Draft Guidance on Sampling, Screening and Analysis of Persistent Organic Pollutants in Products and Articles (Relevant to substances listed in Annexes A, B and C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants from 2009 to 2015). Draft, March 2017. [Online] <http://chm.pops.int/Implementation/NIPs/Guidance/guidanceonsampling,screeningetcofPOPs/tabid/5333/Default.aspx>. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2017b. Conference of the Parties to the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Thirteenth meeting: Analysis on waste-

related information on decabromodiphenyl ether, Norwegian Environment Agency, 26 January 2017. UNEP/CHW.13/INF/14 2017. United Nations Environment Programme.

US EPA, 2010. An Exposure Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, EPA/600/R-08/086F May 2010. United States Environmental Protection Agency.

US EPA, 2017. Technical Fact Sheet – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) November 2017. United States Environmental Protection Agency.

Van der Goon D., van het Bolscher M., Visschedijk A.J.H., Zandveld P.Y.J., 2005. Study to the effectiveness of the UNECE persistent organic pollutants protocol and cost of possible additional measures. Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP protocol. TNO-report 2005/194.

VECAP, 2014. The Voluntary Emissions Control Action Programme (VECAP): Managing Emissions of Polymer Additives, European Progress Report 2014.

Wäger P., Schluep M., Müller E., 2010. RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Final Report September 17.

Wang Z., Na G., Ma X., Ge L., Lin Z., Yao Z., 2015. Characterizing the distribution of selected PBDEs in soil, moss and reindeer dung at Ny-Ålesund of the Arctic. *Chemosphere* 137, 9-13.

Watson A., Weber R., Webster T., 2010. Technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Draft for UNEP POPs POPRC.6/2.

Weber R., Aliyeva G., Vijgen J., 2013. The need for an integrated approach to the global challenge of POPs management. *Environmental Science and Pollution Research* 20(4), 1901-1906.

Weber R., Schlumpf M., Nakano T., Vijgen J., 2015a. The need for better management and control of POPs stockpiles. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 14385-14390.

Weber R., Watson A., Petrlik J., Behnisch P., 2015b. High levels of PCDD/F, PBDD/F AND PCB in eggs around pollution sources demonstrates the need to review soil standards. *Organohalogen Compounds* 77, 615-18.

WHO, 1994. United Nations Environment Programme, International Labour Organization. Brominated Diphenyl Ethers. *Environ Health Criteria* 162-347. World Health Organization.

Wild S., McLagan D., Schlabach M., Bossi R., Hawker D., Cropp R., King C.K., Stark J.S., Mondon J., Nash S.B., 2015. An antarctic research station as a source of brominated and perfluorinated persistent organic pollutants to the local environment. *Environmental Science & Technology* 49(1), 103-112.

Yu D., Duan H., Song Q., Liu Y., Li Y., Li J., Shen W., Luo J., Wang J., 2017. Characterization of brominated flame retardants from e-waste components in China. *Waste Management* 68, 498-507.

Zhang S., Xu X., Wu Y., Ge J., Li W., Huo X., 2014. Polybrominated diphenyl ethers in residential and agricultural soils from an electronic waste polluted region in South China: distribution, compositional profile, and sources. *Chemosphere* 102, 55-60.

## Allegato I. Informazioni generali sul quadro regolamentare

### Legislazione sulle sostanze chimiche

*Reg. REACH (reg. Europeo CE n. 1907/2006).* Relativo alla registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche. Il regolamento è stato adottato per migliorare la protezione della salute dell'uomo e dell'ambiente dai rischi delle sostanze chimiche, stimolando nello stesso tempo la competitività dell'industria chimica europea e imponendo la collaborazione tra le aziende chimiche. Il regolamento promuove inoltre metodi alternativi per la valutazione dei pericoli che le sostanze comportano allo scopo di ridurre il numero di test effettuati sugli animali. Il regolamento impone a tutti i produttori e importatori (da paesi extra UE) di sostanze chimiche alcuni obblighi, tra cui quello di registrazione delle sostanze chimiche presso l'agenzia europea delle sostanze chimiche (ECHA). La registrazione delle sostanze chimiche consiste essenzialmente nella trasmissione all'ECHA da parte dei produttori/importatori di una serie di informazioni sulle caratteristiche delle sostanze e sui loro usi. Le autorità e i comitati scientifici dell'ECHA stabiliscono se i rischi delle sostanze possono essere gestiti o, in caso contrario, le autorità possono bandirle o assoggettarle ad obbligo di autorizzazione o a restrizioni d'uso. Di seguito vengono riassunte le procedure che possono (o meno) determinare un'eventuale inclusione in una delle procedure REACH:

- Pre(registrazione). Tutti i fabbricanti e importatori di sostanze chimiche maggiori di 1 t/anno devono registrare i loro prodotti chimici presso l'ECHA.
- Valutazione. Un numero selezionato di sostanze registrate è valutato dall'ECHA e dagli Stati membri dell'Unione europea. La valutazione comprende la conformità dei singoli fascicoli (valutazione del fascicolo) e l'informazione di tutte le registrazioni di una determinata sostanza per verificare se è necessaria un'ulteriore azione dell'Unione europea su tale sostanza (valutazione della sostanza).
- Autorizzazione. Mira a sostituire o limitare la produzione, l'importazione e l'uso di sostanze estremamente preoccupanti (SVHC). Per le sostanze incluse nell'allegato XIV del REACH, l'industria deve cessare l'uso di tali sostanze entro un determinato termine (data di scadenza) o richiedere l'autorizzazione per determinati usi specifici entro una data di applicazione.
- Restrizione. Se le autorità rilevano l'esistenza di un rischio da affrontare a livello UE, possono applicare limitazioni alla produzione e all'uso di una sostanza (o gruppo di sostanze). Le restrizioni sono elencate nell'allegato XVII del REACH, che considera tali limitazioni ai sensi della legislazione previgente (dir. 76/768/CEE).

*Regolamento CLP. (reg. europeo CE n. 1272/2008).* Il regolamento CLP è sulla classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze e delle miscele ed ha introdotto in Europa un nuovo sistema per la classificazione e l'etichettatura delle sostanze e miscele pericolose, basato sul sistema mondiale armonizzato dell'ONU (GHS). Il regolamento ha lo scopo di garantire un elevato livello di protezione della salute e dell'ambiente, nonché la libera circolazione di sostanze, miscele e articoli.

Uno dei principali obiettivi del regolamento CLP è determinare se una sostanza o miscela presenta proprietà che permettono di classificarla come pericolosa. In questo contesto, la classificazione è il punto di partenza per la comunicazione di pericolo. Le classi di pericolo nel regolamento CLP riguardano pericoli fisici, per la salute, per l'ambiente e ulteriori pericoli.

- Classificazione ed etichettatura armonizzate. Queste classificazioni sono concordate a livello UE e possono essere trovate nell'allegato VI dell'CLP. Riguardano i pericoli che destano le maggiori preoccupazioni (cancerogenicità, mutagenicità, tossicità per la riproduzione (CMR) e sensibilizzanti delle vie respiratorie) e altre sostanze individuate caso per caso, per cui l'armonizzazione garantisce un'adeguata gestione dei rischi. Oltre alle classificazioni armonizzate concordate, l'allegato riprende anche quelle di cui all'allegato I della precedente direttiva sulle sostanze pericolose (67/548/CEE) che sono state "tradotte" secondo le nuove regole stabilite dal CLP.
- Inventario delle classificazioni ed etichettature (inventario C&L). Tutti i produttori e gli importatori di sostanze chimiche sono obbligati a classificare ed etichettare le loro sostanze. Se non è disponibile una classificazione armonizzata, deve essere effettuata un'autoclassificazione in base alle informazioni disponibili e in base ai criteri di classificazione nel regolamento CLP. Queste autoclassificazioni devono essere notificate all'ECHA che pubblica l'inventario delle classificazioni e delle etichettature in base a tutte le notifiche ricevute.

Una volta classificata una sostanza o una miscela, i pericoli identificati devono essere comunicati ad altri attori della catena d'approvvigionamento, inclusi i consumatori. L'etichettatura dei pericoli consente di comunicare la classificazione di pericolo agli utilizzatori di una sostanza o di una miscela, tramite etichette e schede di dati di sicurezza, per avvertirli della presenza di un pericolo e della necessità di gestire i rischi associati.

#### *CLRTAP – Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza*

La Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza (CLRTAP) affronta alcuni dei principali problemi ambientali della regione UNECE (Commissione economica per l'Europa delle nazioni unite) attraverso la collaborazione scientifica e la negoziazione politica. Scopo della convenzione è quello di limitare, ridurre gradualmente, per quanto possibile, e prevenire l'inquinamento atmosferico, compreso quello atmosferico transfrontaliero a lunga distanza. Le parti sviluppano politiche e strategie per combattere l'emissione di inquinanti atmosferici attraverso lo scambio di informazioni, la consultazione, la ricerca e il monitoraggio. La convenzione è stata completata con otto protocolli che identificano le misure specifiche che le parti devono adottare per ridurre le loro emissioni di inquinanti atmosferici, tre dei quali riguardano specificamente l'emissione di sostanze pericolose:

- Protocollo del 1998 sugli inquinanti organici persistenti (POP); 33 Parti aderenti. Entrato in vigore il 23 ottobre 2003;
- Protocollo del 1998 sui metalli pesanti; 33 Parti aderenti. Entrato in vigore il 29 dicembre 2003;
- Protocollo del 1991 relativo al controllo delle emissioni di composti organici volatili o dei loro flussi transfrontalieri; 24 Parti aderenti. Entrato in vigore il 29 settembre 1997.

#### *Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POP)*

Lo scopo della Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti è quello di proteggere la salute umana e l'ambiente da quelle sostanze chimiche che rimangono inalterate nell'ambiente per lunghi periodi, si diffondono geograficamente, si accumulano nel tessuto adiposo degli esseri umani e della fauna selvatica e che hanno effetti tossici sulla salute umana o sull'ambiente. La

Convenzione è amministrata dal programma delle nazioni unite per l'ambiente (UNEP) e ha sede a Ginevra, in Svizzera.

La Convenzione è stata adottata il 22 maggio 2001, ed è entrata in vigore il 17 maggio 2004. I paesi firmatari sono 180 tra cui gli stati membri dell'Unione europea. L'Italia, che l'ha firmato il 23 maggio 2001, al momento non l'ha né ratificata, né applicata (unico stato firmatario europeo ad aver disatteso la convenzione, che non è stata ratificata anche da Malesia, Israele e USA).

#### *Convenzione di Basilea*

La Convenzione di Basilea sul controllo dei movimenti transfrontalieri di rifiuti pericolosi e il loro smaltimento è stata adottata il 22 marzo 1989; è entrata in vigore il 5 marzo 1992. L'obiettivo generale della Convenzione di Basilea è proteggere la salute umana e l'ambiente dagli effetti negativi dei rifiuti pericolosi. Il suo ambito di applicazione copre una vasta gamma di rifiuti definiti come "rifiuti pericolosi" in base alla loro origine e/o composizione ed alle loro caratteristiche, nonché due tipi di rifiuti definiti come "altri rifiuti": rifiuti domestici e residui di incenerimento (ceneri). Gli scopi principali di questa Convenzione sono:

- la riduzione della produzione di rifiuti pericolosi e la promozione di una gestione compatibile con la salute umana e l'ambiente o ESM dei rifiuti pericolosi, ovunque sia il luogo di smaltimento;
- la limitazione dei movimenti transfrontalieri di rifiuti pericolosi, tranne nel caso in cui sia percepito come conforme ai principi di una gestione ecologicamente corretta;
- l'introduzione di un sistema regolamentato applicabile ai casi in cui siano ammessi movimenti transfrontalieri.

A partire dal gennaio 2015, 182 stati e l'Unione europea sono parti della convenzione. Haiti e gli Stati Uniti hanno firmato la Convenzione, non ratificandola. Lo strumento attraverso il quale l'Unione europea attua le Convenzioni di Stoccolma, per i rifiuti contenenti POP, e la Convenzione di Basilea è il reg. UE n. 2019/1021, oggetto dell'allegato III.

## Allegato II. Gli inquinanti organici persistenti–POP

Gli inquinanti organici persistenti (POP) sono idrocarburi alogenati con proprietà tossiche, persistenti e soggetti al trasporto ambientale su lunghe distanze (Jensen J. *et al.*, 1997). La dispersione su scala globale di questi composti è legata alle loro proprietà chimico-fisiche. Gli organismi non sono in grado di metabolizzarli, pertanto tendono a bioaccumularsi nella componente lipidica dei loro tessuti (Clements R.G. *et al.*, 1994) e biomagnificano lungo la catena alimentare, dove possono raggiungere concentrazioni potenzialmente rilevanti sul piano tossicologico (Abelsohn A. *et al.*, 2002). I POP possono essere suddivisi in tre categorie:

- Pesticidi Organo-clorurati (OP): Aldrin, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, Eptacloro Mirex, Toxafene, Esaclorocicloesano (HCH)  $\alpha$  e  $\beta$ , Lindano ( $\gamma$ -HCH), Clordecone, Endosulfano, Pentaclorofenolo e suoi Sali ed Esteri (PeCP), Dicofol;
- Prodotti Chimici Industriali (IC): Acido perfluorottano solfonico e suoi Sali e derivati (PFOS), Esabromobifenile (HBB), Polibromodifenileteri o PBDE (dal Tetra-BDE all'Epta-BDE), Esabromociclododecano (HBCD), Esaclorobutadiene (HCBd), Paraffine clorate a catena corta C10-13 (SCCP), Decabromodifeniletere (Deca-BDE o BDE209), Acido pentadecafluorooctanoico (PFOA) sali e composti correlati, Acido perfluoroesano solfonico (PFHxS) sali e composti correlati, Octametilciclotetrasilossano (D4);
- Sottoprodotti non intenzionali (UB): Policlorodibenzodiossine e Policlorodibenzofurani (PCDD/PCDF) (17 congeneri);
- IC e UB: Policlorobifenili (PCB) (209 congeneri); Policloronaftaleni (75 congeneri);
- OP, IC e UB: Pentaclorobenzene (PeCB), Esaclorobenzene (HCB).

### Criteria della Convenzione di Stoccolma.

Di seguito si riportano i criteri di selezione per classificare una sostanza come POP definiti dalla Convenzione di Stoccolma (allegato D “obblighi d’informazione e criteri di selezione”):

#### a) Identità della sostanza chimica

- i. denominazioni commerciali e sinonimi, il numero di registro del chemical abstracts service (CAS) e la denominazione dell’Unione internazionale di chimica pura e applicata (IUPAC),
- ii. struttura, compresa la specificazione degli isomeri, se del caso, e la struttura della classe chimica;

#### b) Persistenza

- i. prova del fatto che il periodo di dimezzamento della sostanza chimica sia superiore a due mesi nell’acqua oppure a sei mesi nel suolo o nei sedimenti oppure,
- ii. prova del fatto che la sostanza chimica sia comunque sufficientemente persistente da giustificare l’esame nell’ambito della Convenzione;

#### c) Bioaccumulazione

- i. prova del fatto che il fattore di bioconcentrazione (BCF) o di bioaccumulazione (BAF) della sostanza chimica negli organismi acquatici sia superiore a 5.000 o, in mancanza dei dati corrispondenti, che il  $\log K_{OW}$  sia superiore a 5,
- ii. prova del fatto che la sostanza chimica desti preoccupazione per altri motivi, come ad esempio la bioaccumulazione elevata in altre specie o l’elevata tossicità o ecotossicità oppure,

- iii. dati di monitoraggio in biota che indichino che il potenziale di bioaccumulazione della sostanza chimica è sufficiente per giustificare il suo esame nell'ambito della presente Convenzione;

d) Potenziale di trasporto a lunga distanza nell'ambiente

- i. concentrazioni della sostanza chimica misurate in luoghi distanti dalle fonti di emissione che siano potenzialmente preoccupanti,
- ii. dati di monitoraggio che mostrino un possibile trasporto della sostanza chimica a lunga distanza nell'ambiente attraverso l'aria, l'acqua o specie migratrici, con un potenziale trasferimento in un ambiente ricevente oppure,
- iii. proprietà della sostanza relative al suo comportamento nell'ambiente e/o risultati di modelli che dimostrino che la sostanza può essere trasportata nell'ambiente a lunga distanza attraverso l'aria, l'acqua o specie migratrici ed essere trasferita in un ambiente ricevente in un luogo distante dalla fonte di emissione. Per le sostanze chimiche che migrano sensibilmente attraverso l'aria, il periodo di dimezzamento nell'aria dovrebbe essere superiore a due giorni;

e) Effetti nocivi

- i. prova di effetti nocivi per la salute umana o l'ambiente che giustifichino l'esame della sostanza chimica nell'ambito della Convenzione oppure,
- ii. dati sulla tossicità o l'ecotossicità che indichino che la sostanza può essere nociva per la salute umana o l'ambiente.

*Criteria del Regolamento REACH*

L'articolo 57 del reg. REACH identifica come sostanze preoccupanti (SHC) o estremamente preoccupanti (SVHC) le:

- a) sostanze che rispondono ai criteri di classificazione come cancerogene;
- b) sostanze che rispondono ai criteri di classificazione come mutagene;
- c) sostanze che rispondono ai criteri di classificazione come tossiche per la riproduzione, (categorie 1A o 1B);
- d) sostanze che sono persistenti, bioaccumulabili e tossiche (PBT);
- e) sostanze che sono molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB);
- f) sostanze, identificate in base ad una valutazione caso per caso, per le quali esiste l'evidenza scientifica di probabili effetti gravi per la salute umana o per l'ambiente, come gli interferenti endocrini.

Per le sostanze elencate nell'allegato I della Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti chimici persistenti (POP), è stata già riconosciuta la natura PBT/vPvB, attuata nel reg. CE n. 750/2010; le caratteristiche PBT/vPvB del Regolamento REACH sono equivalenti ai criteri della Convenzione.

*Criteria PBT/vPvB (allegato XIII del reg. REACH)*

Una sostanza è considerata PBT/vPvB se verifica tutti e tre i criteri di persistenza, di bioaccumulo e di tossicità (tabella a.1).

Tabella a1. Criteri PBT/vPvB dell'allegato XIII del reg. REACH.

	Dato	Criterio	Assegnazione preliminare	Assegnazione definitiva
<b>Persistenza</b>	Ready Biodegradable*	si no		/ P o vP
	Emivita in acqua marina	>60 giorni		vP
	Emivita in acqua dolce	>40 giorni		P
	Emivita sedimenti marini	>60 giorni		vP
	Emivita sedimenti di acqua dolce	>180 giorni		vP
		>120 giorni		P
<b>Bioaccumulo</b>	Bioaccumulo	>180 giorni		vP
	Fattore di bioconcentrazione	logK <sub>ow</sub> >4,5	B	
		>2000		B
		>5000		vB
<b>Tossicità</b>	Tossicità acquatica a lungo termine (crostacei, pesci)	NOEC <sup>a</sup> <0,01 mg/L		T
	Tossicità acquatica a breve termine (alghe, daphnia, pesci)	EC <sub>50</sub> <sup>b</sup> o LC <sub>50</sub> <sup>c</sup> <0,1 mg/L	T	

\*Test di biodegradabilità rapida e completa o Ready Biodegradability (OECD guidelines 301 A-F)

Note

<sup>a</sup> Concentrazione senza effetti osservati<sup>b</sup> Tossicità subcronica a 5 giorni<sup>c</sup> Tossicità acuta a 24-48 ore

**Tabella a2.** Criteri in virtù dei quali i POP-BDE sono stati inclusi in allegato A alla Convenzione di Stoccolma; P: persistenza, B: bioaccumulo, T: tossicità.

Congeneri	P	B/vB		T
		Basato su Log K <sub>ow</sub>	Basato su BCF*	
tetraBDE	P/vP	vB	vB	T
pentaBDE	P/vP	vB	vB	T
esaBDE	P/vP	vB	B, alcuni vB	T
eptaBDE	P/vP	vB	B, basato su prove	T
octaBDE	P/vP	vB	Probabilmente no B	Possibile T
nonaBDE	P/vP	vB	Probabilmente no B	n.d.
decaBDE	P/vP	vB	B	T

Fonte: ECHA, 2012

\*Fattore di bioconcentrazione

Note

n.d.= non disponibile per assenza di dati

## Allegato III. Regolamento dei POP

Tabella a3. Quadro normativo: bandi, restrizioni e deroghe.

Regolamento	Sostanza	Deroghe uso/produzione
<p><b>Legislazione sui prodotti</b></p> <p>reg. UE 2019/1021: relativo agli inquinanti organici (reg. POP) articoli 3, 4 - allegato I</p>	<p>tetraBDE pentaBDE esaBDE eptaBDE</p>	<p>La produzione, l'immissione in commercio e l'uso, sia allo stato puro che all'interno di miscele o come componenti di articoli sono vietati.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ciò non si applica quando sono presenti in sostanze in concentrazioni pari o inferiori a 10 mg/kg (0,001% in peso).</li> <li>2. La presenza è riferita alla somma delle concentrazioni di tali sostanze fino a 500 mg/kg quando sono presenti in miscele o articoli, con riserva di un riesame e di una valutazione da parte della Commissione entro il 16 luglio 2021. Tale riesame valuta, tra l'altro, tutti gli effetti pertinenti per quanto riguarda la salute e l'ambiente.</li> <li>3. In deroga sono autorizzate la produzione, l'immissione sul mercato e l'utilizzazione apparecchiature elettriche ed elettroniche che rientrano nel campo di applicazione della direttiva 2011/65/UE (RoHS).</li> <li>4. È autorizzata l'utilizzazione di articoli già in uso nell'UE prima del 25 agosto 2010 contenenti tetraBDE o pentaBDE o esaBDE o eptaBDE come componente. In relazione a tali articoli corre l'obbligo di informare la Commissione qualora se ne venga a conoscenza.</li> </ol>
<p>reg. CE n. 1907/2006: registrazione, valutazione e restrizione delle sostanze chimiche (REACH) allegato XVII - punti 45 e 67</p>	<p>octaBDE</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. L'immissione sul mercato o l'uso non sono ammessi: <ul style="list-style-type: none"> <li>- come sostanze,</li> <li>- come componenti di altre sostanze o in miscele in una concentrazione superiore allo 0,1% in peso.</li> </ul> </li> <li>2. Non possono essere immessi sul mercato articoli contenenti tale sostanza, o parti nelle quali se ne fa uso come di ritardante di fiamma, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso.</li> <li>3. A titolo di deroga, il punto 2 non si applica: <ul style="list-style-type: none"> <li>- agli articoli che erano in uso nella Comunità prima del 15 agosto 2004,</li> <li>- alle apparecchiature elettriche ed elettroniche che rientrano nell'ambito di applicazione della direttiva 2011/65/UE (RoHS).</li> </ul> </li> </ol>

Regolamento	Sostanza	Deroghe uso/produzione
	decaBDE	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Non deve essere prodotto o immesso sul mercato come sostanza in quanto tale dopo il 2 marzo 2019.</li> <li>2. Non deve essere impiegato per la produzione o l'immissione sul mercato di: <ol style="list-style-type: none"> <li>a) altre sostanze, come costituente;</li> <li>b) miscele;</li> <li>c) articoli o parti di essi, in concentrazione pari o superiore allo 0,1% in peso dopo il 2 marzo 2019.</li> </ol> </li> <li>3. I paragrafi 1 e 2 non si applicano alle sostanze, ai costituenti di altre sostanze o miscele che devono essere o sono utilizzati:</li> <li>4. per la produzione di aeromobili prima del 2 marzo 2027; <ol style="list-style-type: none"> <li>a) per la produzione di ricambi per: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. aeromobili prodotti prima del 2 marzo 2027,</li> <li>2. veicoli a motore che rientrano nel campo di applicazione della direttiva 2007/46/CE, veicoli agricoli o forestali che rientrano nel campo di applicazione del regolamento (UE) n. 167/2013 o macchine che rientrano nel campo di applicazione della direttiva 2006/42/CE prodotti prima del 2 marzo 2019.</li> </ol> </li> </ol> </li> <li>5. Il sottoparagrafo 2, lettera c), non si applica a: <ol style="list-style-type: none"> <li>a) articoli immessi sul mercato prima del 2 marzo 2019;</li> <li>b) aeromobili prodotti in conformità al sottoparagrafo 3, lettera a);</li> <li>c) ricambi per aeromobili, veicoli o macchine prodotti conformemente al sottoparagrafo 3, lettera b);</li> <li>d) apparecchiature elettriche ed elettroniche che rientrano nel campo di applicazione della direttiva 2011/65/UE (RoHS).</li> </ol> </li> <li>6. Ai fini della presente voce, per «aeromobile» si intende una delle seguenti definizioni: <ol style="list-style-type: none"> <li>a) un aeromobile civile prodotto conformemente ad un certificato di omologazione rilasciato ai sensi del regolamento (UE) n. 216/2008 o con un'approvazione di progetto rilasciata in conformità alla normativa nazionale di uno Stato contraente dell'Organizzazione internazionale dell'aviazione civile (ICAO) o per cui è stato rilasciato un certificato di aeronavigabilità da uno Stato contraente dell'ICAO in conformità all'allegato 8 della Convenzione sull'aviazione civile internazionale;</li> <li>b) un aeromobile militare.</li> </ol> </li> </ol>

reg. CE n. 1223/2009: prodotti cosmetici allegato II		L'octaBDE fa parte dell'elenco delle sostanze vietate nei prodotti cosmetici.
dir. UE 2011/65: restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche (dir. RoHS II) - recepita con d.lgs. 4 marzo 2014 n. 27	PBDE	<p>Le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) immesse sul mercato, compresi i cavi e i pezzi di ricambio destinati alla loro riparazione, al loro riutilizzo, all'aggiornamento delle loro funzionalità o al potenziamento delle loro capacità, non devono contenere eteri di difenile polibromurato o PBDE (allegato II). Valori delle concentrazioni massime tollerate per peso nei materiali omogenei: 0,1%.</p> <p>Beneficiano di un'esenzione di tale restrizione, specifica per i dispositivi medici e gli strumenti di monitoraggio e controllo i PBDE nei pezzi di ricambio recuperati da e usati per la riparazione o il rinnovo di dispositivi medici, compresi i dispositivi medico-diagnostici in vitro o i microscopi elettronici e i relativi accessori, purché il riutilizzo avvenga in sistemi controllabili di sostituzione a circuito chiuso da impresa a impresa e che ciascun riutilizzo di parti sia comunicato al consumatore.</p> <p>Tale esenzione scade il:</p> <p>a) 21 luglio 2021 per l'uso nei dispositivi medici diversi dai dispositivi medico-diagnostici in vitro;</p> <p>b) 21 luglio 2023 per l'uso nei dispositivi medico-diagnostici in vitro;</p> <p>c) 21 luglio 2024 per l'uso nei microscopi elettronici e nei relativi accessori.</p>
reg. UE n. 649/2012: esportazione e importazione di sostanze chimiche pericolose (assenso preliminare in conoscenza di causa o Prior Informed Consent, "PIC")	tetraBDE pentaBDE esaBDE eptabBDE octaBDE	<p>Soggetto all'obbligo di notifica di esportazione (allegato I parte I):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- octaBDE.</li> </ul> <p>Incluso nell'elenco di sostanze qualificate per la notifica PIC (allegato I parte II):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- octaBDE.</li> </ul> <p>Soggetti alla procedura PIC (allegato I parte III):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pentaBDE commerciale: tetraBDE, pentaBDE;</li> <li>- octaBDE commerciale: esaBDE, eptaBDE.</li> </ul> <p>Soggetti a divieto di esportazione (allegato V):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- tetraBDE;</li> <li>- pentaBDE;</li> <li>- esaBDE;</li> <li>- articoli contenenti una concentrazione pari o superiore allo 0,1% di tetra-, penta-, esa- o eptabromodifeniletere in peso quando prodotti in toto o in parte da materiali riciclati o da materiali provenienti da rifiuti preparati per il riutilizzo.</li> </ul>

<b>Legislazione su acque e rifiuti</b>		
dir. 2000/60/CE: istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque (dir. quadro sulle acque, WFD) - recepita dal d.lgs. 3 aprile 2006 n. 152	tetraBDE esaBDE eptaBDE pentaBDE	Inclusi nell'allegato X "Elenco delle sostanze prioritarie della politica delle acque".
dir. 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque - recepita con d.lgs. 10 dicembre 2010 n.219 di modifica del d.lgs. 3 aprile 2006 n.152	pentaBDE (congeneri n. -28, -47, -99, -100, -153 e - 154)	Solo il pentaBDE è incluso nell'elenco delle sostanze pericolose in via prioritaria. Standard di qualità ambientale per le sostanze prioritarie e per alcuni altri inquinanti (Allegato I): <ul style="list-style-type: none"> <li>- SQA-AA* (µg/L) acque superficiali interne<sup>a</sup>: -;</li> <li>- SQA-AA* (µg/L) altre acque di superficie: -;</li> <li>- SQA-CMA** (µg/L) acque superficiali interne: 0,14;</li> <li>- SQA-CMA** (µg/L) altre acque di superficie: 0,014;</li> <li>- SQA Biota*** (mg/kg peso umido): 0,0085.</li> </ul>
reg. CE n. 850/2004: relativo agli inquinanti organici persistenti (reg. POP) articoli 5 e 7 - allegato V	tetraBDE pentaBDE esaBDE eptaBDE decaBDE	I rifiuti costituiti, contenenti o contaminati da POPs devono essere smaltiti o recuperati con tempestività e conformemente all'allegato V, in modo da garantire che il contenuto di POP sia distrutto o trasformato irreversibilmente, affinché i rifiuti residui e i rilasci non presentino alcuna caratteristica dei POP. Determinante a tale fine è il livello minimo di concentrazione, a partire dal quale per i rifiuti si applicano le disposizioni del regolamento. Per i POP-BDE il valore è riferito alla somma delle concentrazioni di tetraBDE, pentaBDE, esaBDE, eptaBDE e decaBDE ed è pari a 1.000 mg/kg (0,1% in peso), mentre il valore massimo di tale somma fino al quale è consentito, a determinate condizioni, lo smaltimento in discarica è pari a 10.000 mg/kg (1% in peso). Si veda l'approfondimento in allegato IV.

<p>reg. CE n. 166/2006: istituzione di un registro europeo delle emissioni e dei trasferimenti di sostanze inquinanti (reg. PRTR)</p>	<p>PBDE (massa totale di pentaBDE, octaBDE e decaBDE)</p>	<p>Il PRTR europeo contiene informazioni riguardanti: a) le emissioni di sostanze inquinanti da determinate attività (allegato I) e al di sopra di una certa soglia; b) i trasferimenti fuori sito di rifiuti pericolosi per oltre 2 tonnellate l'anno o di rifiuti non pericolosi per oltre 2.000 tonnellate l'anno, e di sostanze inquinanti in acque reflue al di sopra delle soglie; c) le emissioni di sostanze inquinanti da fonti diffuse, ove disponibili. Il gestore di ciascun complesso che intraprende una o più delle attività di cui all'allegato I al di sopra delle soglie di capacità applicabili specificate nell'allegato II comunica all'autorità competente, su base annuale, i quantitativi relativi alle emissioni o ai trasferimenti fuori sito sopra specificati, precisando se le informazioni sono frutto di misurazioni, calcoli o stime. Per i POP-BDE (massa totale di pentaBDE, octaBDE e decaBDE) le soglie sono le seguenti: - aria (kg/anno): -; - acqua (kg/anno): 1; - suolo (kg/anno): 1.</p>
<p>dir. 2012/19/UE: rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (dir. RAEE) - recepita con d.lgs. 14 marzo 2014 n. 49</p>	<p>BFR</p>	<p>La direttiva si applica alle apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE): - dal 13 agosto 2012 al 14 agosto 2018 (periodo transitorio), alle AEE che rientrano nelle categorie dell'allegato I (1. Grandi elettrodomestici 2. Piccoli elettrodomestici 3. Apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni 4. Apparecchiature di consumo e pannelli fotovoltaici 5. Apparecchiature di illuminazione 6. Strumenti elettrici ed elettronici (ad eccezione degli utensili industriali fissi di grandi dimensioni) 7. Giocattoli e apparecchiature per il tempo libero e lo sport 8. Dispositivi medici (ad eccezione di tutti i prodotti impiantati ed infettati) 9. Strumenti di monitoraggio e di controllo 10. Distributori automatici); - dal 15 agosto 2018, alle condizioni di cui ai paragrafi 3 e 4, a tutte le AEE in allegato III (ambito di applicazione aperto - 1. Apparecchiature per lo scambio di temperatura 2. Schermi monitor ed apparecchiature dotate di schermi di superficie superiore a 100 cm<sup>2</sup> 3. Lampade 4. Apparecchiature di grandi dimensioni con almeno una dimensione esterna superiore a 50 cm 5. Apparecchiature di piccole dimensioni con nessuna dimensione esterna superiore a 50 cm 6. Piccole apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni con nessuna dimensione esterna superiore a 50 cm). Le finalità della direttiva riguardano e stabiliscono: • l'obbligo, per i produttori ed i distributori, di finanziamento al sistema di recupero e riciclo dei prodotti immessi sul mercato (principio della Responsabilità Estesa del Produttore);</p>

- misure miranti in via prioritaria a prevenire la produzione di rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE) promuovere il riutilizzo, il riciclaggio e altre forme di recupero in modo da ridurre il volume dei rifiuti da smaltire e contribuire all'uso efficiente delle risorse e al recupero di materie prime secondarie di valore.  
In particolare gli Stati membri devono provvedere affinché tutti i RAEE raccolti separatamente vengano sottoposti a un trattamento adeguato. I trattamenti adeguati, diversi dalla preparazione per il riutilizzo, e le operazioni di recupero e di riciclaggio includono almeno l'eliminazione di tutti i liquidi e un trattamento selettivo ai sensi dell'allegato VII. L'allegato VII, prevede che, come minimo, si debbano rimuovere da tutti i RAEE raccolti separatamente alcune sostanze, miscele e componenti tra cui la plastica contenente ritardanti di fiamma bromurati.

\* Media annua.

\*\* Concentrazione massima ammissibile.

\*\*\* Se non altrimenti indicato l'SQA per il biota si riferisce ai pesci.

Note

<sup>a</sup> Per acque superficiali interne si intendono fiumi, laghi e corpi idrici artificiali o fortemente modificati.

## Allegato IV. Gestione dei rifiuti

Reg. UE 2019/1021

*Concentrazione minima dei POP (LPC) – Soglia di concentrazione dei PBDE nei rifiuti*

La Conferenza delle parti della Convenzione di Stoccolma, collabora strettamente con gli organi competenti della Convenzione di Basilea per stabilire la concentrazione minima dei POP (LPCL) per le sostanze chimiche elencate negli allegati A, B e C. Il LPCL previsto nella Convenzione di Stoccolma è indipendente dalle disposizioni sui rifiuti pericolosi ai sensi della Convenzione di Basilea, benché l'UE, con il Regolamento abbia stabilito per alcuni POP il LPCL come limite di pericolosità dei rifiuti che li contengono o ne sono contaminati. Il LPCL rappresenta il valore al di sotto del quale i rifiuti non presentano più le caratteristiche tipiche dei POP, cioè il valore al di sotto del quale si presume che essi non comportino più rischi per la salute umana e l'ambiente.

*Parte 1. Smaltimento e recupero ai sensi dell'articolo 7, paragrafo 2.*

L'articolo 5 del reg. UE n. 2019/1021, identifica come rifiuti le scorte di POP o i preparati contenenti tali sostanze, di cui non sia consentito l'uso, ed obbliga i detentori di scorte di sostanze di cui sono ancora consentiti la produzione e l'uso a notificarne l'entità e il tipo alle autorità competenti degli Stati membri. L'articolo 7 sulla gestione dei rifiuti, prevede che i rifiuti costituiti, contenenti o contaminati da POP siano smaltiti o recuperati con tempestività e conformemente all'allegato V (smaltimento e recupero), parte 1, in modo da garantire che il contenuto di POP sia distrutto o trasformato irreversibilmente, affinché i rifiuti residui ed i rilasci non presentino alcuna caratteristica di tale inquinante.

L'allegato V, parte 1, prevede esclusivamente quattro tipi di operazioni:

- D9 - trattamento fisico-chimico;
- D10 - incenerimento a terra;
- R1 - impiego principale come combustibile o come altro mezzo per produrre energia, eccetto i rifiuti contenenti PCB;
- R4 - riciclo/recupero dei metalli o dei composti metallici alle seguenti condizioni: le operazioni si limitano ai residui di processi di produzione del ferro e dell'acciaio quali polveri o fanghi da trattamento dei gas, scaglie di laminazione o polveri di filtri di acciaierie contenenti zinco, polveri di sistemi di depurazione dei gas delle fonderie di rame e rifiuti simili e residui di lisciviazione contenenti piombo generati dalla produzione di metalli non ferrosi. Sono esclusi i rifiuti contenenti PCB. Le operazioni sono limitate ai processi per il recupero di ferro e leghe di ferro (altoforno, forno a tino e forno a suola) e di metalli non ferrosi (processo Waelz in forno rotativo, processi con bagno di fusione che utilizzano forni verticali oppure orizzontali), a condizione che gli impianti soddisfino come minimo i valori limite di emissione di PCDD e PCDF stabiliti nella direttiva 75/2010/UE, indipendentemente dal fatto che i processi siano soggetti alla direttiva in questione o no, e fatte salve le altre disposizioni della direttiva stessa, qualora applicabili;

Sono autorizzate le operazioni di pretrattamento prima della distruzione o della trasformazione irreversibile, conformemente all'allegato V (parte 1), purché una sostanza di cui all'allegato IV che sia stata isolata dai rifiuti durante la fase di pretrattamento sia successivamente smaltita conformemente all'allegato V. Se soltanto una parte di un prodotto o di un rifiuto, come un rifiuto di apparecchiature, contiene inquinanti organici persistenti o ne è contaminata, deve essere separata

e successivamente smaltita in conformità delle prescrizioni del regolamento. Inoltre, le operazioni di reimballaggio e di stoccaggio temporaneo possono essere svolte prima di un siffatto pretrattamento o prima della distruzione o trasformazione irreversibile conformemente all'allegato V (parte 1).

È possibile derogare a questa prescrizione, purché il tenore dei POP che contaminano il rifiuto sia inferiore al valore limite di concentrazione (concentrazione minima dei POP, LPCL) stabilito nell'allegato IV.

*Parte 2. Rifiuti ed operazioni cui si applica l'articolo 7, paragrafo 4, lettera b).*

Altra possibilità di deroga è prevista per alcune tipologie di rifiuti pericolosi, elencate nell'allegato V, parte 2, purché non si superino i valori limite di concentrazione massima ivi elencati (MPCL). Per tali rifiuti è ammesso lo stoccaggio permanente in formazioni di roccia dura sotterranee, sicure e profonde, miniere di sale o discariche per rifiuti pericolosi in presenza delle seguenti condizioni:

- che i rifiuti siano solidificati o parzialmente stabilizzati, se tecnicamente fattibile, come previsto per la classificazione dei rifiuti al sottocapitolo 19 03 della decisione 2000/532/CE;
- che si sia dimostrato il rispetto della dir. 1999/31/CE (discariche) e della decisione 2003/33/CE (criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica);
- che si sia dimostrato che la decontaminazione non è conveniente e la distruzione o la trasformazione irreversibile eseguita secondo le migliori pratiche ambientali (migliori pratiche disponibili, BEP) ovvero le migliori tecniche disponibili (migliori tecniche disponibili, BAT) non rappresenta l'opzione preferibile sotto il profilo ambientale.

Le tipologie di rifiuti pericolosi cui si applica tale deroga appartengono alle seguenti categorie:

- a) rifiuti provenienti da centrali termiche e altri impianti termici;
- b) rifiuti dell'industria siderurgica, della metallurgia termica dell'alluminio, del piombo, dello zinco, del rame e di altri minerali non ferrosi e della fusione di materiali ferrosi;
- c) rifiuti di rivestimenti e materiali refrattari;
- d) rifiuti di demolizione e costruzione incluso il terreno proveniente da siti contaminati;
- e) rifiuti provenienti dall'incenerimento o dalla pirolisi dei rifiuti, compresi i rifiuti solidi derivanti dal trattamento dei gas, ceneri pesanti, scorie e polveri di caldaia;
- f) rifiuti vetrificati e di vetrificazione, compresi ceneri leggere e altri rifiuti di trattamento dei fumi e rifiuti in fase solida non vetrificati.

Le operazioni di smaltimento o recupero che possono portare al recupero, al riciclaggio, alla rigenerazione o al reimpiego delle sostanze elencate all'allegato IV (elenco delle sostanze soggette alle disposizioni in materia di gestione dei rifiuti) sono vietate. L'operazione così autorizzata in deroga va notificata agli altri stati membri e alla Commissione con le relative motivazioni.

È possibile effettuare operazioni di pretrattamento prima dello stoccaggio permanente a condizioni che la sostanza elencata nell'allegato IV, isolata dai rifiuti durante il pretrattamento, sia successivamente smaltita secondo quanto disposto alla parte 1 dell'allegato V.

Tabella a4. Livelli di PBDE (Fonte: Yu D. *et al.*, 2017) e limiti di contaminazione nei rifiuti.

Livelli di PBDE nei rifiuti elettrici						Limiti reg. CE n. 850/2004 (mg/kg)		Limiti approvati in TG (mg/kg)
	Tipo di rifiuto	Anno	Σ PBDE – Concentrazione nel rifiuto (mg/kg)	Fonte	LPCL*	MPCL**a	LPCL*	
Cina	TV	1987–1989; 1990–1993; 1994–1998	0; 477; 12.985	(Li Y. <i>et al.</i> , 2014)	Somma conc.	Somma conc.	Somma conc.	
Austria	TV Monitor PC Piccoli rifiuti elettrici <sup>b</sup>	– –	TV: 85% < 1000; 7% > 50.000 Monitor PC: 53% < 1000; 39% > 50.000 4,81	(Aldrian A. <i>et al.</i> , 2015)	tetraBDE pentaBDE esaBDE eptaBDE	tetraBDE pentaBDE esaBDE eptaBDE	tetraBDE pentaBDE esaBDE eptaBDE	
Turchia	PC, Asciugacapelli, Tostapane, Microonde, Tappeto	–	317; 300; 308; 328,33; 323; 293	(Binici B. <i>et al.</i> 2013)	1.000	10.000	1.000	
Canada	60% PC, 30% Stampanti, 10% Tastiere/mouse	1980–1984; 1985–1989; 1990–1994; 1995–1999; 2000–2005	11,9; 12.400; 0,35; 0,10; 0,01	(Danon-Schaffer M.N. <i>et al.</i> , 2013)	Per singolo congenere di esaBDE	Per singolo congenere di esaBDE	Per singolo congenere	
Giappone	TV Telaio anteriore e posteriore (TV)	1987–1989; 1990–1993; 1994–1998 1989–1998	35.711; 90.883; 76.777 30.000; 48.000	(Tasaki T. <i>et al.</i> , 2004) (Takigami H. <i>et al.</i> , 2008)	50	5.000	50 Per decaBDE in corso di valutazione	
Korea	Telaio posteriore TV	1990; 1991; 1992; 1994; 1996; 1997; 1998	89.000; 90.800; 100.000; 88.000; 91.000; 96.900; 979.000	(Sakai S. <i>et al.</i> , 2001)				

Livelli di PBDE nei rifiuti elettrici						Limiti reg. CE n. 850/2004 (mg/kg)		Limiti approvati in TG (mg/kg)	
	Tipo di rifiuto	Anno	Σ PBDE – Concentrazione nel rifiuto (mg/kg)	Fonte	LPCL*	MPCL**a	LPCL*	MPCL**a	LPCL*
	Plastica TV/Monitor PC Telaio posteriore TV	2001-2011 1983; 1988; 1989; 1990; 1991; 1995; 1997; 2000; 2002; 2005	5.300-5.700 130.058; 152.885; 154.428; 128.773; 155.051; 158.104; 135.891; 42; 570; 41.625	(EMPA, 2010) (Park J.E. et al., 2014)	Somma conc. tetraBDE pentaBDE esaBDE eptaBDE				
Svizzera	Piccoli rifiuti elettrici <sup>b</sup> , Telaio TV, alloggiamenti TV/PC (plastica)	2003	1.074; 20.750; 12.350	(Morf L.S. et al., 2005)	1.000	10.000	1.000	10.000	1.000
Regno Unito	Telaio posteriore TV TV CRT in plastica	–	94.295 2.835	(Rauert C. e Harrad S., 2015)	Per singolo congenere di esaBDE				
Stati Uniti	VCR, Telefoni, Radio, PC, Microonde, Stampante, Telefonino	–	10.200; 3.050; 1.300; 1.100; 480; 440; 15	(Petreas M. e Oros D., 2009)	Per singolo congenere di esaBDE				
Germania	Residui misti (TV e monitor) Residui abitativi (TV e monitor)	–	800-7.500 4.500-28.000	(Schlummer M. et al., 2007)	50	5.000	50	5.000	Per decaBDE in corso di valutazione

\*Concentrazione minima dei POP – contenuto minimo per l'applicazione delle misure del reg. per i rifiuti (allegato IV del reg.).

\*\*Concentrazione massima dei POP – contenuto massimo per l'applicazione delle misure del reg. per i rifiuti (allegato IV del reg.).

#### Note

<sup>a</sup> Questi valori limite si applicano unicamente alle discariche di rifiuti pericolosi e non si applicano ai depositi sotterranei permanenti di rifiuti pericolosi, comprese le miniere di sale.

<sup>b</sup> Piccoli rifiuti elettronici, ad es. aspirapolvere, tostapane, ferro da stiro, bollitore, elettroventilatore, spazzolino elettrico, ecc.

## Allegato V. Proprietà chimico-fisiche

Tabella a5. Proprietà chimico-fisiche di alcuni congeneri dei PBDE presenti nelle banche dati di riferimento.

PBDE congenere	N° CAS	Peso molec. (g/mol)	Solub. (mg/L)	Punto eboll. (°C)	Pres. di vapore (mmHg)	Cost. Henry (adim)	K <sub>oc</sub> <sup>c</sup> (L/kg)	logK <sub>ow</sub> <sup>d</sup> (adim.)	Coeff. Diff. Aria (cm <sup>2</sup> /sec)	Coeff. Diff. Acqua (cm <sup>2</sup> /sec)	ABS <sup>e</sup> (adim)	Stato fisico
monoBDE <sup>a</sup>	101-55-3	249,1	8,2E-01	–	5,9E-04	9,7E-03	1,3E+04 <sup>f</sup>	5,3E+00	4,8E-02	6,3E-06	0,1	liquido (l)
tetraBDE-47 <sup>b</sup>	5436-43-1	485,8	1,5E-03	161,7	7,0E-08	1,2E-04	1,3E+04	6,8E+00	3,1E-02	3,6E-06	0,1	–
pentaBDE <sup>b</sup>	32534-81-9	564,7	2,4E-03	-5	3,1E-08	4,4E-03	2,2E+04	6,8E+00	2,8E-02	3,2E-06	0,1	solido (s)
esaBDE-153 <sup>b</sup>	68631-49-2	643,6	9,0E-04	–	5,8E-06	–	1,3E+04 <sup>f</sup>	–	2,5E-02	3,0E-06	0,1	–
octaBDE <sup>b</sup>	32536-52-0	801,4	1,1E-08	200	1,3E-02	3,1E-06	9,9E+04	8,7E+00	2,2E-02	2,6E-06	0,1	solido (s)
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	959,2	1,0E-04	305	4,7E-12	4,9E-07	2,8E+05	1,2E+01	1,9E-02	4,8E-06	0,1	solido (s)

Fonte: <sup>a</sup>Texas, 2019; <sup>b</sup>EPA Region 9, 2019.

## Note

<sup>c</sup> Coefficiente di ripartizione organico carbonio/acqua<sup>d</sup> Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua<sup>e</sup> Coefficiente di assorbimento dermico<sup>f</sup> Valore più cautelativo della classe

## Allegato VI. Proprietà tossicologiche

In tabella a6 si riportano le proprietà tossicologiche per i vari congeneri.

- *Classificazione armonizzata UE (reg. CLP)*. Classificazione del regolamento (CE) n. 1272/2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele, basato sul sistema mondiale armonizzato dell'ONU (GHS);
- *Classificazione IARC*. Per i contaminanti potenzialmente cancerogeni, alla classificazione armonizzata UE (regolamento CLP) è stata associata la classificazione definita dall'International Agency for Research on Cancer (IARC, 2012), che si basa sull'evidenza di cancerogenicità sull'uomo (ove siano disponibili dati epidemiologici) e sugli animali da esperimento, valutati in modo separato.
- *SFo, Oral Slope factor (mg/kgxd)<sup>-1</sup>*. Indica la probabilità di casi incrementali di tumore nel corso della vita per unità di concentrazione.
- *IUR, Inhalation Unit Risk (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>*. Rappresenta la probabilità di casi incrementali di tumore per esposizione giornaliera per via inalatoria e per tutta la vita a concentrazione unitaria della sostanza.
- *RfDo, Oral Reference Dose (mg/kgxd)*. Indica il valore di esposizione che non determina effetti sanitari indesiderati, anche nel caso in cui l'esposizione a quella dose sia prolungata per ogni giorno nell'intero arco di vita dell'individuo.
- *RfC, Reference concentration (mg/m<sup>3</sup>)*. Stima dell'esposizione continua a cui è sottoposto l'uomo che non produce effetti avversi durante tutto il corso della vita.

Riguardo la classificazione, per i contaminanti potenzialmente cancerogeni, è stato adottato il criterio riportato nella banca dati ISS-Inail 2018, quindi nonostante l'EPA consideri il decaBDE cancerogeno, poiché appartiene al gruppo 3 (IARC, 1999) "Sostanze non classificabili per la cancerogenicità per l'uomo", non è considerato cancerogeno per l'uomo.

Per le proprietà tossicologiche, in coerenza con quanto riportato nella banca dati ISS-INAIL 2018:

- Per il congenere monoBDE, poiché non sono reperibili in letteratura valori scientificamente consolidati per l'Oral Reference Dose (RfDo), a titolo cautelativo è stato attribuito il minimo valore della classe;
- Per i congeneri monoBDE, pentaBDE e octaBDE, nonostante soddisfino il criterio di volatilità della suddetta banca dati, poiché non sono disponibili i valori per il parametro tossicologico Reference Concentration (RfC), questi sono stati estrapolati sulla base di quelli relativi all'esposizione orale (estrapolazione "route-to-route").

Tabella a6. Proprietà tossicologiche di alcuni congeneri dei PBDE presenti nelle banche dati di riferimento.

PBDE congenere	N° CAS	Classificazione armonizzata UE (reg. CLP)	Classificazione IARC	SFo (mg/kgxd) <sup>-1</sup>	IUR (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	RfDo (mg/kgxd)	RfC (mg/m <sup>3</sup> )
monoBDE <sup>a</sup>	101-55-3	Acute Tox 4	-	-	-	1,0E-04 <sup>d</sup>	3,5E-04 <sup>e</sup>
		Aquatic Chronic 1					
		Aquatic Acute 1					
		Eye Irrit. 2					
tetraBDE-47 <sup>b</sup>	5436-43-1	Eye Dam. 1	-	-	-	1,0E-04	-
		Eye Irrit. 2					
		Skin Irrit. 2					
		Skin Sens. 1					
pentaBDE <sup>b</sup>	32534-81-9	H302	-	-	-	2,0E-03	7,0E-03 <sup>e</sup>
		H410; H410 <sup>c</sup> ; H302 <sup>c</sup>					
		H400					
		H319					
esaBDE-153 <sup>b</sup>	68631-49-2	H318	-	-	-	2,0E-04	1,1E-02 <sup>e</sup>
		H315; H317 <sup>c</sup> ; H318 <sup>c</sup>					
		H317					
		-					
ocitaBDE <sup>b</sup>	32536-52-0	H400	-	-	-	3,0E-03	-
		H410					
		H362					
		H373**					
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	Repr. 1B	3 (Monog. 71, 1999)	-	-	7,0E-03	-
		Acute Tox 4					
		Aquatic Chronic 4					
		Eye Irrit. 2					
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	Muta. 2	-	-	-	-	-
		Repr. 1B					
		STOT RE 2					
		Skin Irrit. 2					
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	STOT SE 3	-	-	-	-	-
		H302; H312; H332					
		H413					
		H319					
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	H341	-	-	-	-	-
		H360(D)					
		H373					
		H315					
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	H335	-	-	-	-	-
		-					
		-					
		-					

Fonte: <sup>a</sup>Texas, 2019; <sup>b</sup>EPA Region 9, 2019.

Note

<sup>c</sup> Frasi di rischio meno diffuse (sostanza notificata da produttori e importatori)<sup>d</sup> Valore più cautelativo della classe<sup>e</sup> Valore per esposizione inalatoria extrapolato da valore per esposizione orale

### Allegato VII. Contaminazione ambientale

L'analisi di rischio sanitario-ambientale (AdR) è attualmente lo strumento più avanzato di supporto alle decisioni nella gestione dei siti contaminati che consente di stimare quantitativamente i rischi per la salute umana connessi alla presenza di inquinanti nelle matrici ambientali. Per l'AdR, è stato utilizzato Risk-net 3.1 Pro, un software che permette di applicare la procedura di AdR ai siti contaminati, in accordo con quanto previsto dal documento "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" (APAT, 2008) e dalla normativa italiana (d.lgs. 152/06 e ss.mm.ii.). Il rischio sanitario è stato stimato per un bersaglio "lavoratore", considerando tutte le possibili vie di migrazione e modalità espositive; riguardo l'acqua di falda è stato stimato il rischio sanitario per ingestione della stessa. Per i parametri chimico-fisici e tossicologici sono stati considerati i valori riportati nell'allegato VI, mentre i parametri sito-specifici e di esposizione i valori di default del documento (APAT, 2008).

Tabella a7. Concentrazioni ambientali di PBDE ottenute tramite analisi AdR.

PBDE congenere	N° CAS	Suolo superficiale		Suolo profondo		Acqua di falda		
		Lavoratore	CSR <sup>a</sup> (mg/kg)	Lavoratore	CSR (mg/kg)	Lavoratore	CSR (mg/L)	Sol <sup>c</sup> (mg/L)
monoBDE	101-55-3		8,93E-03		2,98E-03		1,02E-02	8,20E-01
tetraBDE-47	5436-43-1		1,90E+01		>Csat		>Sol	1,50E-03
pentaBDE	32534-81-9		6,34E+02		>Csat		>Sol	2,40E-03
esaBDE-153	68631-49-2		1,74E-02		>Csat		>Sol	9,00E-04
octaBDE	32536-52-0		2,64E+03		>Csat		>Sol	1,11E-08
decaBDE-209	1163-19-5		6,17E+03		>Csat		>Sol	1,00E-04

Note

<sup>a</sup> Concentrazione soglia di rischio per la salute umana (lavoratori)

<sup>b</sup> Concentrazione di saturazione

<sup>c</sup> Solubilità

L'EPA ha stabilito per i PBDE livelli di screening per suolo residenziale, suolo industriale ed acqua potabile.

**Tabella a8.** Livelli di screening per contaminazione ambientale da PBDE stabiliti negli USA.

PBDE congenere	N° CAS	Proprietà tossicologiche			Livelli di screening (mg/kg)		
		Sfo <sup>c</sup> (mg/kgxd) <sup>-1</sup>	IUR <sup>d</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup>	RfDo <sup>e</sup> (mg/kgxd)	Suolo ad uso residenziale	Suolo ad uso industriale	Acqua di rete
monoBDE <sup>a</sup>	101-55-3	1,5E+01	3,3E-03	1,0E-04 <sup>f</sup>	-	-	-
tetraBDE-47 <sup>b</sup>	5436-43-1	-	-	1,0E-04	6,3E-01	8,2E+00	2,0E-01
pentaBDE <sup>b</sup>	32534-81-9	-	-	2,0E-03	1,6E+01	2,3E+02	4,0E+00
esaBDE-153 <sup>b</sup>	68631-49-2	-	-	2,0E-04	1,3E+00	1,6E+01	4,0E-01
octaBDE <sup>b</sup>	32536-52-0	-	-	3,0E-03	1,9E+01	2,5E+02	6,0E+00
decaBDE-209 <sup>b</sup>	1163-19-5	7,0E-04	-	7,0E-03	4,4E+01	5,7E+02	1,4E+01

Fonte: <sup>a</sup>Texas, 2019; <sup>b</sup>EPA Region 9, 2019.

Note

<sup>c</sup> Oral Slope factor

<sup>d</sup> Inhalation Unit Risk

<sup>e</sup> Reference Dose orale

<sup>f</sup> Valore estrapolato (vedi Allegato VI)

Tabella a9. Concentrazioni di PBDE nel suolo superficiale (ng/giorno) in differenti paesi del mondo.

Paese	Anno	Descrizione territorio-uso	Congeneri	Media	Minimo	Massimo	Fonte
<b>Africa</b>							
Ghana	gen-mar 2015	Lavorazione E-waste <sup>a</sup>	$\Sigma_{18}$ PBDE <sup>h</sup>	54,8	15,6	96,8	(Akortia E. <i>et al.</i> , 2017)
Kenya	gen 2015	Rurale <sup>b</sup>	$\Sigma_7$ PBDE	3,15	0,93	6,60	(Sun H. <i>et al.</i> , 2016)
		Suburbano <sup>c</sup>		2,19	1,12	4,20	
		Tutela della fauna selvatica <sup>d</sup>		1,03	0,19	3,13	
		Rurale <sup>b</sup>		2,54	0,25	14,1	
		Rurale <sup>b</sup>		13,7	4,68	35,6	
<b>Americhe</b>							
Messico	2013	Industria fornace mattoni <sup>e</sup>	$\Sigma_5$ PBDE <sup>h</sup>	25,0 <sup>i</sup>	1,0	122,0	(Pérez-Vázquez F.J. <i>et al.</i> , 2015)
		Urbano <sup>c</sup>		34,5	2,25	98,0	
		Industriale <sup>e</sup>		8,0	1,60	17,8	
		Agricoltura <sup>b</sup>		16,6	2,70	41,8	
USA	2000	Produzione poliuretano <sup>f</sup>	$\Sigma_5$ PBDE <sup>h</sup>	29,9 <sup>i</sup>	n.d.	76,0	(Hale R.C. <i>et al.</i> , 2002)
<b>Asia</b>							
Cina	nov 2011	Produzione PBDE <sup>g</sup>	$\Sigma_8$ PBDE	148.000 <sup>i</sup>	73.200	227.000	(Deng C. <i>et al.</i> , 2016)
		Riciclo E-waste <sup>a</sup>		1.590 <sup>i</sup>	1.210	2.330	
	ago 2012	Produzione plastica <sup>f</sup>		106.000 <sup>i</sup>	31.900	179.000	
	mar 2005	Trattamento E-waste		39.000 <sup>i</sup>	1.300	170.000	
	mar-apri 2012	Residenziale (vicino impianti di trattamento E-waste) <sup>a</sup> Agricoltura (vicino impianti di trattamento E-waste) <sup>a</sup>	$\Sigma_{10}$ PBDE	2.670	168	6.540	(Zhang S. <i>et al.</i> , 2014)
Vietnam	gen 2012	Risaie (trattamento territoriale E-waste) <sup>a</sup>	$\Sigma_{14}$ PBDE	2,2	<0,09	8,2	(Matsukami H. <i>et al.</i> , 2015)
		Inceneritori all'aperto E-waste <sup>a</sup> Impianto riciclo E-waste		24	1,6	63	
				1.900	68	9.200	
<b>Australia</b>							
Australia	mar-giu 2014	Produzione <sup>f</sup>	$\Sigma_8$ PBDE	228	n.d.	1.740	(McGrath T.J. <i>et al.</i> , 2016)

Paese	Anno	Descrizione territorio-uso	Congeneri	Media	Minimo	Massimo	Fonte
		Smaltimento rifiuti <sup>a</sup> Ambiente urbano <sup>c</sup>		2.520 19,4	13,6 0,12	13.200 43,4	
<b>Europa</b>							
Svezia	feb-mag 2012	Divisione urbana	Σ <sub>13</sub> PBDE	12 <sup>l,m</sup>	0,87 <sup>l,m</sup>	46 <sup>l,m</sup>	(Newton S. <i>et al.</i> , 2015)
Italia	2008	Pascolo, O strato 0-1 cm <sup>b</sup> Pascolo, A1 strato 1-4 cm <sup>b</sup> Pascolo, A2 strato 4-7 cm <sup>b</sup>	Σ <sub>13</sub> PBDE <sup>h</sup>	1,55 0,72 0,43	0,310 0,086 0,149	3,85 1,74 1,06	(Parolini M. <i>et al.</i> , 2012)
Francia	2008 <sup>n</sup>	Area boschiva <sup>d</sup> Agricoltura <sup>b</sup> Urbano <sup>c</sup>	Σ <sub>8</sub> PBDE	1,20 1,93 2,24	0,225 0,242 0,324	5,11 43,9 18,0	(Muresan B. <i>et al.</i> , 2010)
Inghilterra	gen 2013	60 km rurale-divisione urbana	Σ <sub>8</sub> PBDE	15 <sup>l,m</sup>	2,3 <sup>m</sup>	49 <sup>m</sup>	(Drage D.S. <i>et al.</i> , 2016)
<b>Medio Oriente</b>							
Kuwait	nov 2010	Divisione urbana	Σ <sub>8</sub> PBDE	19,5 <sup>l</sup>	0,290	80,1	(Gevao B. <i>et al.</i> , 2011)
Turchia	lug 2008	Industriale <sup>e</sup> Urbano/sub-urbano <sup>c</sup>	Σ <sub>7</sub> PBDE	37 9,9	- -	- -	(Odabasi M. <i>et al.</i> , 2010)
<b>Regioni polari</b>							
Antartide	gen 2011	Vicino stazione di ricerca <sup>b</sup>	Σ <sub>17</sub> PBDE	503	n.d.	1.810	(Wild S. <i>et al.</i> , 2015)
Artico	lug 2013	Ambiente <sup>d</sup>	Σ <sub>12</sub> PBDE <sup>h</sup>	0,042	0,011	0,089	(Wang Z. <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: McGrath T.G. *et al.*, 2017.

n.d.= non determinato

\* Valore stimato da errore tipografico nel report pubblicato

Le notazioni numeriche in apice nella colonna "Descrizione territorio-uso" si riferiscono alle categorie di uso del suolo assegnate dall'autore: <sup>a</sup> rifiuti elettrici ed elettronici, <sup>b</sup> ambiente non-industriale, <sup>c</sup> urbano, <sup>d</sup> ambiente remoto, <sup>e</sup> industria generale, <sup>f</sup> produzione secondaria, <sup>g</sup> produzione primaria.

Note

<sup>h</sup> Escluso BDE-209; <sup>l</sup> Media geometrica; <sup>m</sup> Valore calcolato da dati originali; <sup>n</sup> Concentrazioni riportate in ng/g di materia organica; <sup>o</sup> Periodo di campionamento non specificato. Stimato da informazioni nell'articolo come periodo di campionamento in aria.