

DEGRADABILITA' DELLE SOSTANZE NELL'AMBIENTE

Metodi per la valutazione delle degradabilità abiotica

M. L. TOSATO

Istituto Superiore di Sanità, Roma

RIASSUNTO. - I prodotti chimici immessi nei cicli ambientali possono perdere la propria identità per interazioni con specie attive di varia natura.

Si parla di trasformazioni degradative qualora la struttura iniziale tenda verso strutture via via più semplici fino, al limite, alla mineralizzazione.

Si possono distinguere tre classi di processi degradativi; quelli indotti dalla radiazione solare (fotodegradazione diretta o indiretta), dai microorganismi (biodegradazione) e da specie chimiche di varia natura (ad es. le reazioni di idrolisi).

La comprensione dei meccanismi di reazione dei processi abiotici nei vari comparti ambientali ha raggiunto negli ultimi anni un discreto stato di avanzamento. Le tecniche sperimentali per gli studi di cinetica ambientale sono tuttora molto sofisticate e di complessa standardizzazione.

Tuttavia alcuni metodi sperimentali relativamente semplici e, in alcuni casi, alcune procedure di calcolo possono fornire utili indicazioni ai fini di una valutazione approssimata della effettiva degradabilità ambientale.

La valutazione della degradabilità rientra tra le "prove ecotossicologiche" previste dal disposto legislativo della VI Modifica. Si tratta infatti di una informazione indispensabile alla stima della "esposizione ambientale" dei prodotti chimici e quindi della entità dell'eventuale rischio.

I metodi ufficiali adottati dalla CEE forniranno indicazioni certamente parziali: sono tuttavia quanto di meglio lo stato attuale delle conoscenze scientifiche e una serie di esigenze restrittive consentivano.

1. PREMESSA

La Direttiva CEE 831/79 rientra tra le normative emanate in molti Paesi industrializzati in materia di controllo dei prodotti chimici.

Essa costituisce un contributo, per molti aspetti originale ed avanzato, alla soluzione del problema relativo alla tutela dell'uomo e dell'ambiente dai pericoli derivanti dalla esposizione ai prodotti chimici.

Oggetto della Direttiva sono le sostanze chimiche nuove; il suo obiettivo è quello di individuarne i potenziali pericoli prima della immissione nei cicli ambientali, onde disporre, eventualmente, adeguate misure di protezione.

A tal fine, come è noto, la Direttiva dispone che per le nuove sostanze venga redatto un dossier scientifico recante i risultati di una serie di analisi chimiche e tossicologiche perfettamente individuate ed eseguite mediante metodi ufficialmente approvati.

Il conseguimento dell'obiettivo dipenderà tuttavia, in larga misura, dalla capacità di evincere, dall'esame dei dossier presentati, un giudizio corretto in merito alla potenzialità di rischio. Un compito che si prospetta denso di difficoltà e che attualmente vede impegnata parte della collettività scientifica internazionale in uno sforzo di messa a punto di criteri e di metodi per la valutazione del rischio in base ai risultati dei tests di laboratorio.

Importanza decisiva ai fini della stima del rischio possono rivestire i tests intesi ad evidenziare la reattività delle sostanze in condizioni ambientali simulate, in quanto forniscono indicazioni sulla effettiva tendenza alla degradabilità o alla persistenza.

Nella relazione che segue, dopo aver inquadrato il ruolo che la informazione relativa alla degradabilità del

le sostanze può svolgere in ordine alla valutazione del rischio, si esamineranno i principali meccanismi di trasformazione abiotica nei vari comparti ambientali e le tecniche sperimentali adeguate agli studi di cinetica ambientale. Si discuteranno infine i metodi adottati, finora, dalla CEE e gli orientamenti da seguire per più approfonditi studi di degradabilità.

2. DEGRADABILITA' E RISCHIO

I prodotti chimici vengono immessi nell'ambiente naturale sia mediante gli usi dispersivi cui sono volutamente destinati, sia mediante un numero imprecisato di modi di rilascio volontario o involontario.

L'ambiente ricevente, d'altra parte, è un complesso sistema termodinamico in equilibrio; un insieme di equilibri fisici, chimici e biologici compatibili e garanti della vita nella biosfera; vita che su di essi si è adattata

In generale, qualunque elemento estraneo agli equilibri esistenti li perturba, e costituisce quindi un fattore di rischio. La valutazione della entità della perturbazione indotta da un composto chimico di sintesi costituisce un dato utile ai fini della valutazione del rischio che esso comporta.

La VI Modifica, tenendo conto di questi concetti, e traducendoli in termini pratici, elenca, tra le proprietà che di ogni sostanza dovranno essere valutate, la loro suscettibilità a subire degradazione; si tratta in realtà di esaminare la capacità dell'ambiente (reattore dotato di energia e di specie attive chimiche e biologiche) di provocare una detossificazione della sostanza estranea mediante reazioni demolitive fino alla completa mineralizzazione.

La informazione relativa alla degradabilità di una sostanza non è che una delle molte informazioni, prevalentemente di natura tossicologica, che la normativa richiede ai fini della valutazione del rischio.

Al fine quindi di inquadrare il ruolo che tale informazione è chiamata a svolgere è utile richiamare cosa si intende per rischio. Recentemente lo Step System Group dell'OCSE (1) si è espresso in proposito in questi termini:

"il rischio di un prodotto chimico deriva da due ampie considerazioni:

- 1) la sua potenzialità a provocare una azione nociva sui sistemi biologici e a danneggiare altri sistemi;
- 2) la sua potenzialità a dar luogo ad una esposizione tale che l'azione nociva possa verificarsi".

Per la stima del rischio dunque si dovranno prendere in considerazione due classi di dati: dati di nocività e dati di esposizione; essendo la esposizione condizione necessaria per il verificarsi degli effetti indesiderati.

Sia consentito ricordare che cinque secoli fa il tossicologo "ante litteram" Paracelsus si esprimeva esatta - mente negli stessi termini dicendo "sola dosis fecit venenum"; è la quantità che fa di una sostanza un "veleno".

Solo negli anni recenti la nozione di tossico si è ampliata, approfondita ed estesa nel senso che tossico è qualunque sostanza (o altro) in grado di alterare irrever - sibilmente i delicati e complessi equilibri naturali dell'ecosistema: equilibri chimici, biologici, equilibri genetici della popolazione dai microorganismi all'uomo. Anche il concetto di quantità si è, d'altra parte, affinato ed evoluto nel concetto di esposizione.

E' alla valutazione della esposizione che concorre, in maniera determinante, la informazione relativa alla degradabilità.

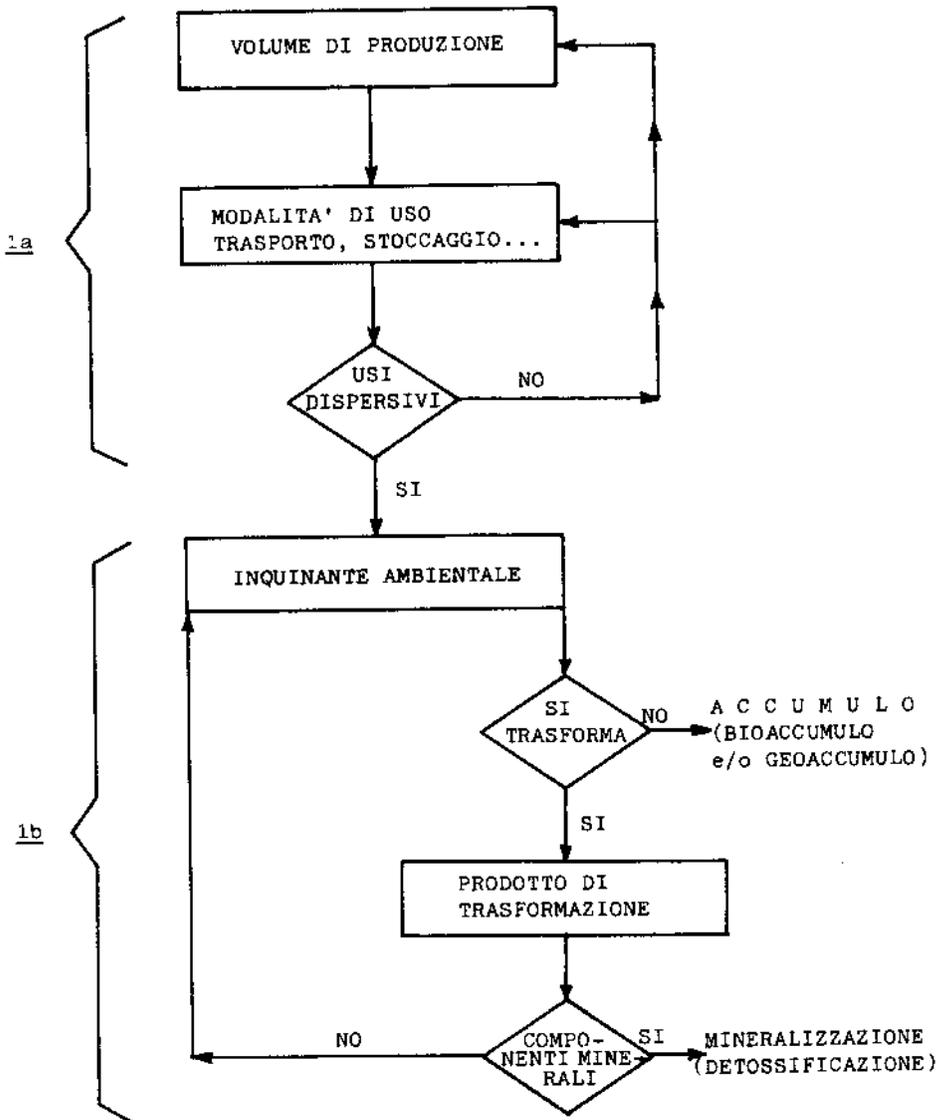
3. DEGRADABILITA' ED ESPOSIZIONE

Per esposizione si intende la concentrazione di una sostanza che persiste per un certo tempo in regioni dello spazio (o anche globalmente) dove i suoi effetti possano aver luogo.

L'impatto ambientale di una sostanza (ed i conseguenti effetti ecotossicologici) dipende dalla sua esposizione; la quale, in base alla definizione enunciata (2), può essere espressa come rapporto tra la quantità di una so - stanza che viene rilasciata all'ambiente e la velocità con cui ne viene rimossa.

Normalmente si sa molto poco sia delle "quantità ri - lasciate" di una sostanza, sia della "velocità di rimozio - ne" mediante processi spontanei.

Fig.1. Elementi per la valutazione della esposizione (o concentrazione ambientale) $EC = R_i / k$ (R_i è la velocità di immissione, k la somma di tutte le costanti di velocità dei processi di rimozione); 1a) dati relativi alla produzione e agli usi, 1b) schema di ciclo reattivo ambientale.



Per una valutazione della "quantità rilasciata", gli "inputs" minimi necessari sono (Fig. 1a) i volumi di produzione e le modalità d'uso, stoccaggio, trasporto, ecc.; dati, questi ultimi, che consentono di individuare gli usi dispersivi di un prodotto, e di fare una stima della quantità non destinata al riciclaggio e quindi automaticamente rilasciata all'ambiente per diventarne un inquinante.

Per quanto riguarda la "velocità di rimozione" dello inquinante stesso, è utile ricordare che con questo termine si fa riferimento a qualunque processo di trasformazione in grado di modificare la identità del composto chimico in questione. La degradazione non è che un caso particolare di trasformazione: ma è tuttavia il processo utile ai fini di una riduzione netta del rischio.

Infatti, dal punto di vista della "esposizione", qualunque trasformazione di una sostanza ne riduce l'esposizione e quindi riduce un fattore di rischio. Ma dal punto di vista del rischio in generale occorre tenere presente che una trasformazione non è sempre una degradazione completa (detossificazione); può anzi trattarsi di un processo che conduce alla formazione di un prodotto la cui nocività è maggiore del prodotto originario; un processo quindi che concorre ad accrescere il rischio sia pure in maniera indiretta ed eventualmente deferita.

In generale un inquinante ambientale è sottoposto alla azione di fattori chimici, fisici e/o biologici i quali possono o non possono essere in grado di trasformarlo. Ciò dipende dalla reattività del prodotto e dalla natura e composizione dell'ambiente ricevente.

Si possono esaminare varie alternative (Fig. 1b).

Qualora si tratti di composti particolarmente inerti, nessuna trasformazione è possibile: i composti in questione sono definiti persistenti e il loro destino ambientale è l'accumulo (geoaccumulo e/o bioaccumulo).

Viceversa, composti particolarmente reattivi, attraverso una serie di stati intermedi instabili, possono rapidamente degradare nei corrispondenti elementi minerali: il destino ambientale di questi composti è la mineralizzazione (detossificazione).

Normalmente la trasformazione di un inquinante primario darà origine ad un inquinante secondario per il quale si prospettano nuovamente le possibilità esaminate.

In questa situazione ogni processo di trasformazione chimica di un inquinante, sia pur localizzato in un unico comparto, tenderà a ridurre l'esposizione dell'inquinante stesso in tutti gli altri, secondo le ben note leggi dell'equilibrio chimico e degli equilibri tra fasi diverse.

In linea di principio quindi, un singolo processo degradativo efficiente in un singolo comparto può essere determinante ai fini della riduzione netta della esposizione.

Le interazioni inquinante/ambiente sono molteplici: sarebbe illusorio pretendere di elencarle tutte e distinguere tra processi fisici, chimici e/o biologici e tra azioni in fase omogenea o eterogenea. E' tuttavia possibile individuare per ogni comparto ambientale abiotico un numero di interazioni sicuramente fondamentali ai fini della trasformazione e/o degradazione degli inquinanti.

4.1. INTERAZIONI IN ATMOSFERA

La maggior parte delle emissioni antropogeniche è suscettibile di essere trasportata in atmosfera (6) sia mediante immissione diretta o indiretta di prodotti dotati di elevata tensione di vapore, sia mediante processi quali la codistillazione e la volatilizzazione dall'ambiente acquoso di sostanze non particolarmente volatili (7,8).

L'inquinamento atmosferico può assumere carattere regionale o, in tempi relativamente brevi, anche carattere globale, a meno che non intervengano processi chimici o fisici di rimozione. L'efficienza di tali processi non è sempre tale da annullare la esposizione. Su scala regionale sono ben noti i fenomeni di formazione di smog fotochimico connesso alla eccessiva emissione di inquinanti dalle industrie e alla presenza di inquinanti "classici" quali NO, CO, SO₂, ecc. essenzialmente prodotti nella combustione di fossili (9,10). Su scala globale la letteratura riporta con sempre maggiore dettaglio, dati di identificazione, anche in zone remote dal punto di rilascio, di inquinanti organici di sintesi e/o dei loro prodotti di fototrasformazione (11).

Un approccio allo studio dei fenomeni degradativi in atmosfera deve basarsi su alcune considerazioni (12) con-

solidate da anni di esperienza e ricerca:

- in atmosfera sono dominanti le reazioni in fase omogenea;
- la fotoattivazione diretta o indiretta è alla base di ogni conversione;
- il radicale OH è la specie attiva più importante nella ossidazione della maggior parte delle sostanze; l'ozono può a volte essere altrettanto attivo solo per alcune olefine e in particolari regioni atmosferiche: vi è comunque correlazione diretta fra le rese di fotodecomposizione con O_3 e con OH;
- una correlazione diretta tra costanti di velocità di fotoossidazione da parte dei radicali OH e tempi reali di permanenza degli inquinanti in atmosfera è ben documentata (13,14);
- i valori delle costanti cinetiche di fotoossidazione sono inputs fondamentali per i modelli di chimica atmosferica (10).

In definitiva il k_{OH} è l'indicatore chimico-fisico più importante per la valutazione della persistenza in atmosfera. Si tratta di una proprietà univoca, caratteristica di ogni sostanza a parità di temperatura e di condizioni sperimentali.

Per la sua determinazione sono richieste attrezzature particolari di cui solo pochi laboratori oggi dispongono: si tratta delle "camere ambientali" (smog-chambers) che consentono di ottenere curve conc./tempo di reattivi e prodotti in condizioni controllate di temp. pressione, irraggiamento, concentrazione di NO, H_2O , OH, ecc. (9). La elaborazione dei dati consente a volte la determinazione assoluta di costanti cinetiche oppure relative ad uno standard di riferimento (15,16); consente inoltre di ottenere importanti indicazioni di meccanismo di reazione e di resa di fotoprodotti.

Le ricerche finora svolte indicano la possibilità di sviluppare alcuni calcoli preliminari di costanti cinetiche in base a parametri strutturali, potenziali di ionizzazione, energie di legame, ecc. (17).

4.2. INTERAZIONI NELLA IDROSFERA

Nell'ambiente acquoso i processi degradativi possono essere di natura biotica o abiotica (18).

I processi abiotici in grado di produrre una effetti va rimozione degli inquinanti sono riconducibili essenzial mente alla idrolisi, fotolisi diretta e volatilizzazione (7).

Prendiamo in considerazione solamente i processi di trasformazione chimica: idrolisi e fotolisi.

Uno studio completo dei profili di idrolisi (Logk/pH) di composti organici di sintesi nell'ambiente naturale, è stato pubblicato qualche anno fa (19) e costituisce a tutt'oggi un punto di riferimento obbligato. Gli autori vi esaminano praticamente tutti i dati esistenti in materia di comportamento idrolitico dei principali inquinanti delle acque e riportano un gran numero di nuovi dati. Gli esperimenti sono stati portati a termine sia in acque naturali sia in acqua pura, sia in condizioni di concentrazione ambientale (10^{-6} circa) sia a concentrazioni più elevate e compatibili con la esigenza di eseguire analisi di laboratorio non troppo sofisticate.

Avendo esaminato prodotti idrolizzabili di ogni tipo e con tempi di dimezzamento oscillanti dai pochi minuti alle centinaia di anni, gli autori concludono che, per le idrolisi assimilabili a processi di pseudo-primo ordine, il dato di laboratorio non differisce dal dato reale in ambiente naturale.

Il tempo di dimezzamento di idrolisi, ottenuto in laboratorio, è pertanto un buon indicatore di permanenza di inquinanti (non biodegradabili ma idrolizzabili) in acqua.

Lo studio della idrolisi non pone problemi nuovi trattandosi di un tipo di indagine collaudata da esperienza pluriennale (20). Si tratta tuttavia di esperimenti complessi e costosi soprattutto quando il dato ambientale (a vari pH) debba essere ottenuto mediante un procedimento di estrapolazione di dati ottenuti a temperature superiori alla temp. ambiente.

Poichè dal punto di vista dell'impatto ambientale si può giudicare "idrolizzabile" un composto il cui tempo di dimezzamento sia minore o uguale ad un anno, molte ricerche sono orientate verso la messa a punto di tests rapidi e di correlazioni tra parametri molecolari e/o proprietà

chimiche e fisiche e costanti cinetiche (LFER: linear free energy relationship) (21,22) almeno per quanto riguarda previsioni relative a classi di sostanze strutturalmente correlate.

La degradazione mediante fotolisi diretta può essere efficiente solo per sostanze in grado di assorbire a $\lambda > 290$ nm e qualora la resa quantica non sia trascurabile.

Nel caso della fotolisi le indagini di laboratorio sono difficilmente significative per la impossibilità di riprodurre e controllare tutte le variabili che la influenzano; tra queste in particolare, la intensità e la distribuzione spettrale della radiazione solare. Sono noti procedimenti di calcolo della intensità in funzione della latitudine, stagione, ora del giorno, profondità, ecc. (23), ma la misura corretta della intensità rimane il problema più importante da risolvere. Recentemente sono stati messi a punto sistemi attinometrici standard la cui resa quantica è regolabile (tempi di dimezzamento tra i pochi minuti e le settimane) e invariante in un ampio intervallo di frequenze (24). L'uso di questi sistemi attinometrici consentirà di accelerare le determinazioni delle rese quantitative di decomposizione che costituiscono l'indicatore più importante di fotostabilità in acqua (25) e il parametro da adottare per impostare correlazioni strutturali ed estrapolazioni del dato ambientale (26,27).

I processi di degradazione abiotica sono tra i più importanti ai fini della "scomparsa" dei composti organici dall'ambiente acquoso. Mentre tutte le sostanze organiche naturali possono essere utilizzate dai microorganismi quale fonte di carbonio e di energia per la crescita, i composti di sintesi sono spesso resistenti alla degradazione microbica. Può tuttavia verificarsi che, con il tempo, si evolva nei microorganismi una certa capacità metabolica compatibile con alcune strutture organiche di sintesi.

Per accertare la biodegradabilità sono stati elaborati vari metodi sulla cui rilevanza e riproducibilità ancora molto si discute.

L'esame della biodegradabilità e dei vari metodi di determinazione è oggetto di una relazione separata (28)..

4.3. INTERAZIONI NEI SUOLI E SEDIMENTI

Svariati processi di degradazione possono avvenire nei suoli e sedimenti sia di tipo biotico che abiotico (29). Meccanismi di rimozione chimica e fotochimica possono difficilmente essere studiati in assenza di meccanismi biotici, sicuramente più efficienti, per la difficoltà di ottenere suoli sicuramente sterili. La distinzione è comunque di scarsa rilevanza pratica se l'obbiettivo è quello di sapere se la degradazione avviene o meno.

La valutazione del destino di un composto organico (l'interesse è centrato sui pesticidi) disperso al suolo deriva normalmente da studi di adsorbimento e di mobilità (30) eseguiti su suoli standard di diverso tipo. I risultati sono indicativi sia della presenza di fenomeni biodegradativi sia della formazione di legami chimici tra il prodotto in esame e gruppi funzionali presenti nei terreni, legami che, pur non necessariamente modificando la natura di un composto, ne alterano gli effetti bloccandone i siti attivi.

5. METODI UFFICIALI PER LA VALUTAZIONE DELLA DEGRADABILITÀ

5.1. LE "TESTS GUIDELINES" DELL'O.C.S.E.

In materia di controllo dei prodotti chimici in ordine alla valutazione di loro effetti sull'uomo e sull'ambiente, l'enorme mole di lavoro svolto dal Gruppo Composti Chimici dell'OCSE costituisce un punto di riferimento obbligato (1).

In particolare è stato recentemente portato a termine l'"OECD Chemical Testing Programme" che si è concluso con la messa a punto di circa un centinaio di metodi d'analisi per il controllo delle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche di composti chimici (31,1). Questi metodi sono noti come "tests guidelines" e sono stati approvati dagli esperti dei Paesi membri della

organizzazione convenuti lo scorso anno ad un meeting ad alto livello (Parigi, maggio 1980).

Per la determinazione della degradabilità in atmosfera, litosfera e idrosfera, gli esperti OCSE del gruppo Degradazione/Accumulazione hanno messo a punto un certo numero di metodi di analisi, alcuni dei quali elaborati ex novo a causa della obbiettiva carenza di elementi utili in letteratura o in considerazione del fatto che metodi destinati ad un utente quale l'industria chimica devono soddisfare una serie di esigenze restrittive.

Un secondo criterio informatore seguito dagli esperti è stato quello di predisporre, ove possibile, più di un test per una stessa determinazione in modo tale da soddisfare diverse esigenze di approfondimento di indagine: esigenze che si possono prospettare qualora le caratteristiche chimiche, tossicologiche, il tipo di uso o le quantità prodotte e commercializzate siano tali da suscitare fondati sospetti di rischio da esposizione (32).

I metodi OCSE sono formalmente assegnati, a partire dai più semplici (tests di screening) ai più complessi (tests di simulazione), ai livelli di indagine I, II e III, attraverso i quali andrebbe articolata la indagine di degradabilità, seguendo uno schema logico sequenziale illustrato dagli esperti stessi (33).

Metodi, numero di identificazione della relativa "guideline" e livello di assegnazione sono illustrati in Fig. 3 in corrispondenza ai comparti atmosfera, idrosfera e litosfera.

Ogni metodo è stato sottoposto a prove circolari (ring test) tra diversi laboratori, in modo da accertarne la validità. Nel settore della degradabilità, molto raramente i risultati dei ring tests sono stati soddisfacenti: non lo sono stati in particolare quelli relativi alla valutazione della fotodegradazione; a proposito di questi 3 tests, nel rapporto finale dell'OECD Chemical Testing Programme si legge che "... nessuno dei tre metodi esaminati raggiunge pienamente il suo scopo: in nessun caso le variabili sono sufficientemente controllate in modo da garantire la riproducibilità dei dati; e che non vi è in alcun caso una significativa relazione tra il dato ottenuto in laboratorio e la degradazione nell'ambiente".

I metodi per la valutazione della fotodegradazione sono stati infatti esclusi, anche per questo motivo, dalla selezione per il Minimum Premarketing set of Data (M.P.D.)

che rappresenta l'insieme dei dati relativi ad una sostanza che, a giudizio degli esperti, costituisce il minimo indispensabile per consentirne una valutazione degli effetti prima di autorizzarne l'immissione sul mercato. (34)
(Fig. 4).

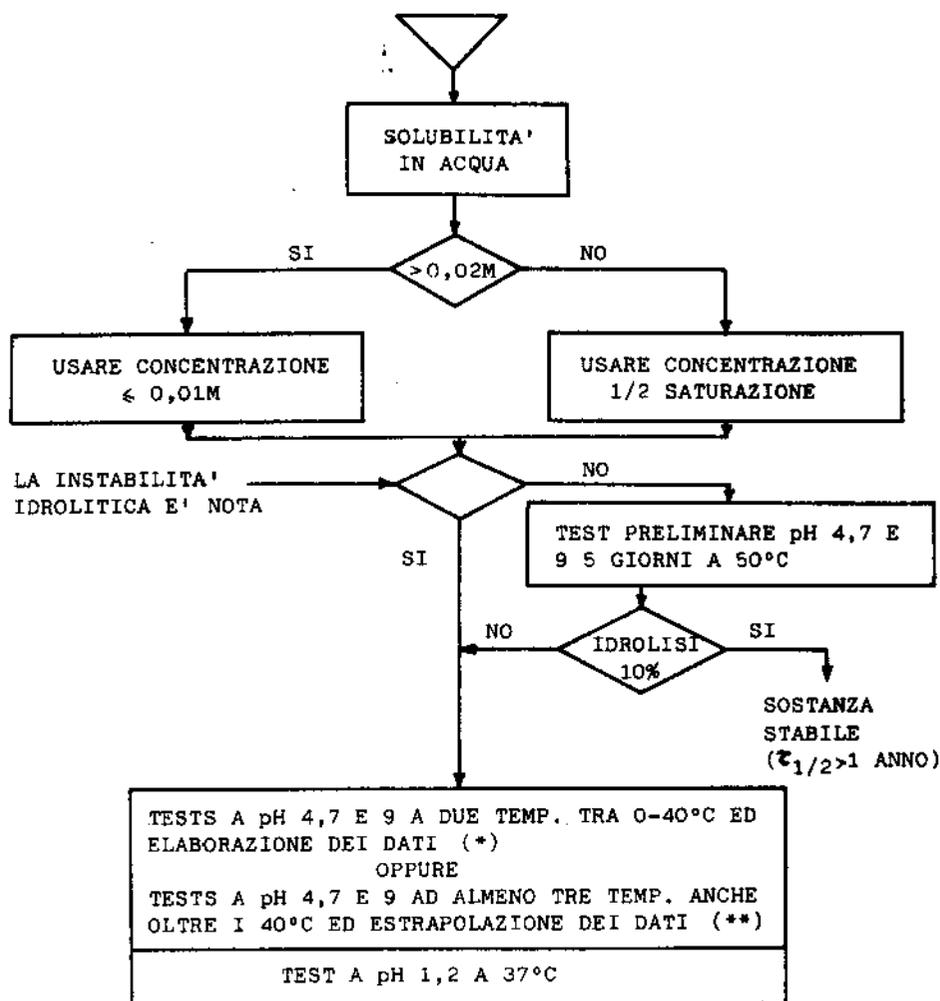
FIG. 3. I metodi OCSE per la valutazione della degradabilità biotica e abiotica nei comparti ambientali atmosfera, idrosfera e litosfera.

COMPARTI MENTALIZ ZAZIONE	PROCESSI DI TRASFORMAZIONE	M E T O D I O. C. S. E. Guidelines (n°)		
		LIV. I	LIV. II	LIV. III
A T M O S F E R A	A B I O T I C I - foto-ossida - zione (OH;O ₃ , ecc. - fotolisi dir.		Fotodegradazione in fase gasso sa (C 101/79) Fotomineralizzazione in fase eterogenea (C 107/79)	
	A B I O T I C I - fotolisi dir. e indir. - idrolisi	Idrolisi in funz. pH (A 80/13)	Trasformazione fotochimica in acqua (C 114/79)	
I D R O S F E R A	B I O T I C I - biodegradazio ne per attiv tà microbica aerobica	Tests di ra pida biode gradabilità (C 118/79) (C 117/79) (C 104/79) (C 102/79) (C 113/79)	Tests di ine rente biode gradabilità (C 116/79) (C 103/79) (C 122/79)	Tests di simula zione (C 119/79)
	A B I O T I C I e B I O T I C I - Interazioni combinata . chimiche . fisiche . biologiche	S T U D I D I M O B I L I T A' Ads/Des. (A 80/7) Ads. irreversibile (C 105/79) Test di percolamento (C 106/79)		
L I T O S F E R A		S T U D I D I B I O D E G R A D A B I L I T A' Test preliminare di rapi da e/o inerente biodegra dabilità (C 121/79) Test di simula zione (proposta)		

FIG. 4. Metodi per la valutazione della degradabilità biotica e abiotica selezionati per il M.P.D. (OCSE) e per la VI modifica, All. V (CEE).

COMPARTIMENTALIZZAZIONE	O. C. D. E.	C. E. E.		
	M. P. D.	ALLEGATO VII	ALLEGATO VIII	
		livello 0	livello 1	livello 2
ATMOSFERA				ulteriori studi di
IDROSFERA	IDROLISI (A 80/13: solo la parte di screening)	IDROLISI f(t°C, pH)		degradabilità e
	BIODEGRADABILITÀ (1 screening test a scelta)	BIODEGRADABILITÀ (1 screening test a scelta)	BIODEGRAD. (ulteriori prove)	di
LITOSFERA	ADSORB/DESORB (A 80/7: solo la parte di screening)			mobilità

Fig.5. Schema del test di idrolisi in funzione del pH (ENV/802/80) per l'Allegato V della VI Modifica.



(*) Se l'idrolisi $RX + H_2O \rightarrow ROH + HX$ è pseudo-primo ordine $v = -dc_{RX}/dt = kc_{RX}$ e $k = 1/t \ln C_0/C_t$ in cui C_0 e C_t sono le concentr; di RX al tempo 0 e al tempo t rispettivamente.

(**) $k_{25^\circ C}$ si ottiene applicando la equazione di Arrhenius $\ln k = E^X/RT + \text{cost.}$

Gli obbiettivi e i criteri in base ai quali i metodi OCSE sono stati elaborati, provati, giudicati e selezionati sono tali per cui essi costituiscono la materia prima per la elaborazione dei metodi per l'Allegato V della VI Modifica.

5.2. I METODI CEE. IDROLISI IN FUNZIONE DEL pH

Come è noto, anche la Direttiva CEE prevede uno schema generale di indagini articolato in tre livelli di approfondimento: i livelli 0, 1 e 2; ma, contrariamente a quanto deciso dall'OCSE, la progressione delle indagini è regolata automaticamente (o quasi) dalla quantità globale di sostanza commercializzata (35).

Livello 0: da 1 a 10 (o 100) tonnellate/anno/produttore o fino a 50 (o 500) tonnellate cumulate

Livello 1: da 100 (o 10) a 1.000 t/anno/pr. o fino a 5.000 t cumulate

Livello 2: al di sopra delle 1.000 t/anno/pr.

In materia di degradabilità lo schema sequenziale proposto dalla Direttiva è abbastanza generico e indefinito. Per il livello 0 si parla di determinazioni di degradabilità biotica e abiotica; per il livello 1 si specifica che deve essere svolto uno studio prolungato di biodegradabilità in acqua, per il livello 2, infine, si parla di più approfonditi studi di degradabilità e di mobilità.

Il compito delle scelte concrete è stato lasciato agli esperti del gruppo Degradazione/Accumulazione: questi esperti hanno ritenuto di prendere in considerazione per la valutazione della degradabilità a livello 0 la possibilità dell'idrolisi e della biodegradabilità in acqua; in tal modo allineandosi quasi esattamente alle decisioni prese dall'OCSE in relazione all'M.P.D. (Fig. 4).

I metodi adottati dalla CEE per la biodegradabilità sono, con modifiche marginali, i cinque tests che l'OCSE ha proposto per il suo livello I (Fig. 3). L'esame di questi metodi è oggetto della relazione relativa alla degradabilità biotica (28).

Per quanto riguarda la idrolisi, il metodo ufficiale CEE in via di definitiva adozione, ENV/802/80, ricalca la

"guideline" OCSE A80/13. Si tratta di un protocollo d'analisi classico e completo: lo schema di procedimento è riportato in fig. 5. In sintesi: sostanze dotate di gruppi funzionali idrolizzabili e sufficientemente solubili in acqua (è prevista la possibilità di usare l'1% di cosolvente) vengono sottoposte ad un test preliminare di idrolisi per una stima del tempo di dimezzamento; il test preliminare va condotto a 50 °C per cinque giorni consecutivi e ai tre diversi pH 4,7 e 9. Per sostanze che si dimostrino idroliticamente instabili, diano in pratica una idrolisi superiore al 10% nelle condizioni del test preliminare, ad almeno un valore di pH (il che corrisponde ad un tempo di dimezzamento a temp. ambiente valutabile al di sotto di un anno) si procede alla determinazione delle costanti di idrolisi a temp. ambiente e ai pH 4, 7, 9 e 1,2. Ove possibile la determinazione va fatta direttamente a temperature significative dal punto di vista ambientale. Diversamente il valore della costante a temp. ambiente deve essere ottenuto per estrapolazione dei valori delle costanti determinate ad almeno tre temperature più elevate (e sufficientemente diverse) mediante applicazione della equazione di Arrhenius.

E' evidente che si tratta di un test complesso, lungo e costoso, soprattutto nel caso in cui la cinetica della reazione debba essere eseguita a temperature elevate. Queste obiezioni sono state spesso sollevate; è possibile che vengano accolte soprattutto in considerazione e per analogia all'M.P.D. in cui la prova di idrolisi è limitata al test preliminare.

Come nota contrastante con il rigore e la completezza del metodo, il testo CEE prescrive che lo studio cinetico dovrà essere compiuto sulla "sostanza" così come viene commercializzata, e quindi non necessariamente pura(*). E' noto che la presenza di impurezze può notevolmente influenzare il decorso della reazione: potrà quindi verificarsi che i dati ottenuti siano scarsamente indicativi e riproducibili.

Non viene indicato come utilizzare eventuali dati che non rientrino nello schema di calcolo delle reazioni di pseudo-primo ordine. Non si fa cenno alla identificazione, natura e comportamento dei prodotti di idrolisi.

* Sostanze: gli elementi chimici e i loro composti allo stato naturale o ottenuti mediante lavorazioni industriali, eventualmente contenenti gli additivi necessari alla loro immissione sul mercato.

6. CONSIDERAZIONI SULLE SCELTE OPERATE DALLA CEE IN MATERIA DI VALUTAZIONE DELLA DEGRADABILITA'

Lo schema sequenziale di indagini di degradabilità originariamente indicato dagli allegati VII e VIII della Direttiva assume, dopo la scelta delle proprietà da misurare e dei relativi metodi, un contenuto che richiede qual che considerazione.

La generica formulazione iniziale dell'Allegato VII, "valutazione della degradabilità biotica e abiotica", lasciava agli esperti di decidere il tipo di indagine da svolgere, le grandezze da misurare, con quali metodi, con quale approssimazione e quale comparto ambientale conside rare.

Tutto questo è stato fatto come è stato descritto: la formulazione iniziale si è, di fatto, trasformata nel modo seguente: degradabilità nell'ambiente acquoso: idrolisi in funzione del pH e biodegradabilità.

La figura 4, che illustra sinteticamente l'attuale schema sequenziale, è molto significativa. L'elemento dominante è costituito dalle caselle vuote. Qualche conside razione è utile prima di passare a conclusioni di limitatezza delle indagini.

Per il livello 0 viene preso in considerazione il so lo ambiente acquoso. E' poco; ma per i piccoli volumi di produzione, è comunque improbabile che un prodotto si accumuli nell'ambiente a concentrazioni elevate. Un test pre liminare di idrolisi e di biodegradabilità dovrebbero essere sufficienti ad individuare possibili vie di degradazione in acqua; anzi per composti sicuramente biodegradabili, la prova di idrolisi assume poca rilevanza e viceversa.

Eccetto rari casi che si potranno verificare, il pro blema della limitatezza delle indagini non si pone a li - vello 0.

Il problema può sorgere a livelli 1, livello in cui le indagini di laboratorio sono intese a chiarire proprie tà ed effetti delle sostanze che saranno commercializzate in quantitativi fino a 5.000 t/anno. Le prove di degradabilità sono ancora limitate al solo comparto acquoso; si tratterà di accertare la eventuale biodegradabilità non chiaramente emersa dalle prove precedenti.

Trascurare i comparti atmosfera e suolo può an-

che non essere rilevante: non lo è comunque per sostanze non tossiche a prescindere dalle quantità immesse nell'ambiente e dalla persistenza; non lo è per sostanze che si concentrino nel comparto acquoso ed ivi rapidamente mineralizzino.

Ma al di fuori di queste due ipotesi, ossia per tutte quelle sostanze che oltre ad essere potenzialmente tossiche sono persistenti in acqua oppure non diffondono nell'ambiente acquoso, la valutazione della esposizione non sarà di fatto possibile poichè mancheranno i dati relativi alla velocità di eventuali processi di rimozione dalla atmosfera e dal suolo: verrà cioè a mancare uno dei due termini del rapporto che definisce la esposizione (par.2).

Questa situazione non è che una conseguenza di una scelta di fondo operata dai redattori della Direttiva CEE la quale impone ai notificanti l'obbligo di svolgere le indagini di laboratorio previste dagli allegati VII e VIII mediante metodi ufficiali d'analisi. Si è trattato di una scelta meditata e motivata da validissime considerazioni; che tuttavia altri legislatori in altri Paesi hanno ritenuto di non dover fare affidando alla esperienza ed alla responsabilità degli operatori scientifici dell'industria il compito di fornire tutti i dati necessari per una ragionevole stima del rischio alla base di questa scelta vi è, tra altre considerazioni, la consapevolezza che lo stato dell'arte in materia di valutazioni diverse dalle proprietà chimico-fisiche tradizionali, è, normalmente, insufficiente a fornire metodi d'analisi semplici, significativi, scientificamente ineccepibili e poco costosi; e lo sarà per molto tempo ancora. Non è tuttavia escluso che in assenza di metodi d'analisi si possano fare ragionevoli previsioni.

Tornando alla Direttiva CEE e alle sue scelte in materia di valutazione della degradabilità, si è trattato di scelte obbligate semplicemente perchè non vi sono metodi accettabili per la valutazione della degradabilità in atmosfera e nel suolo.

Per quanto riguarda in particolare la fotodegradabilità, sono stati esaminati e discussi i motivi per cui i metodi OCSE non sono tuttora sufficientemente adeguati (36); tuttavia si vanno rapidamente consolidando le possibilità di applicare correlazioni quantitative tra struttura molecolare (e/o altre proprietà fondamentali) e fotostabilità. Non è escluso che il perfezionamento dei modelli potrà consentire di valutare con discreta approssimazione i tempi di dimezzamento, e quindi darà elementi di

giudizio validi ai fini degli obbiettivi che si perseguono.

In definitiva lo stato della ricerca e la ben nota singolarità di ogni sostanza suggeriscono la opportunità di lasciare un certo margine di autonomia nelle decisioni da adottare caso per caso, al fine di valutare la degradabilità ambientale.

7. CONCLUSIONI

Il destino delle sostanze rilasciate nell'ambiente dipende dalla loro compartimentalizzazione e dalle trasformazioni che subiscono ad opera delle specie attive proprie dei vari comparti della biosfera.

La velocità dei processi di trasformazione, assieme alla velocità della immissione nell'ambiente, determina la esposizione ambientale. Conoscenza della esposizione e conoscenza degli effetti sono il presupposto indispensabile per la stima del rischio.

L'indicatore della velocità dei processi di rimozione chimica delle sostanze dall'ambiente è chiaramente individuato nelle costanti cinetiche dei processi stessi.

La determinazione sperimentale delle costanti cinetiche delle reazioni ambientali è possibile; ma solo in alcuni casi i metodi disponibili sono stati ritenuti adeguati ad esigenze normative.

Alla carenza di dati sperimentali è tuttavia possibile supplire facendo uso di relazioni quantitative (o qualitative) tra struttura (e/o proprietà molecolari) e costanti cinetiche di specifici processi ambientali (37). L'ordine di grandezza delle costanti così calcolate, ed essendo noto l'intervallo di incertezza, consente rapide decisioni in ordine alla utilità di svolgere o meno dati sperimentali.

Il dato cinetico, ottenuto direttamente o indirettamente, può essere tale da consentire una immediata interpretazione relativa alla persistenza nell'ambiente e può non esserlo.

La chiave di lettura dei dati cinetici in termini di persistenza e quindi di esposizione è un problema a parte.

Esso è affrontato, tra l'altro, dall'Hazard Assessment Group dell'OCSE. L'obiettivo che il gruppo di lavoro si è proposto è quello di sviluppare una metodologia predittiva standardizzata mediante la quale inquadrare le sostanze chimiche in tre classi di rischio; sostanze che non richiedono ulteriore attenzione, dotate cioè di elevato grado di sicurezza (green substances); sostanze che hanno bisogno di attenzione immediata (red substances); e infine sostanze per le quali è opportuna una ulteriore valutazione (amber substances).

Il Gruppo di lavoro ha recentemente elaborato un documento (38) relativo ai criteri e metodi di valutazione della esposizione a partire dai risultati ottenuti dai tests dell'M.P.D. e sta ultimando la elaborazione di due documenti, l'uno sulla valutazione dei dati di degradabilità biotica, l'altro sulla valutazione dei dati di idrolisi al fine di precisare: a) il tipo di informazione che se ne può ricavare per la stima della "Esposizione Ambientale Generale", b) in quali circostanze è necessaria una estensione delle indagini di persistenza ad altri comparti ambientali.

Questi documenti costituiranno certamente un utile contributo; ma l'avanzamento della ricerca rimane l'elemento decisivo ai fini di effettuare gli "ulteriori studi di degradabilità" previsti dalla Direttiva, e per il conseguimento stesso dei suoi obiettivi.

BIBLIOGRAFIA

1. D. Misiti. Il programma sul controllo dei prodotti chimici dell'OCSE. 2° Convegno nazionale su "Applicazione della Direttiva CEE 79/831 sulle sostanze chimiche" (Roma giugno 1981).
2. F. Korte e E. Boedefeld, Ecotoxicol. Environ. Safety, 2 55 (1978).
3. E.P. Odum, Fundamental of Ecology (1959) W.B. Saunders Co. Philadelphia and London.

4. W.B. Neely, Atti del Simposio "Phylosophy and imple - mentation of hazard assessment procedures for che - micals". Waterville Vally, New Hampshire. Agosto '78.
5. D. Calamari, G. Jommi e V. Riganti, Atti del Semina - rio sull'ecotossicologia, CNR AC/1/88-95. Roma maggio 1979.
6. R. Truhaut, Ecotoxicol. Environ. Safety 1, 151 (1977)
7. D. Mackay e A.W. Wolkof, Environ. Sci. Technol., 7, 611 (1973).
D. Mackay et al. EPA Contract R805150010. Final Report EPA Athens Res. Lab.
8. N. Burkhand, J.A. Guth, Pestic. Sci. 12, 37 (1981).
9. J.N. Pitts, K.R. Darnall, A.M. Winer a J.M. McAfee, EPA Report 600/3-77-014. Febbraio 1977.
10. B.J. Finlayson e J.N. Pitts Jr., Advances in Environ. Sci. Technol. 75-162 (1977).
11. E. Atlas e C.S. Giam, Science, 211 (9), 163 (1981).
12. P.A. Leighton, Photochemistry of air pollution. Acade mic Press, New York (1961).
13. R. Atkinson e J.N. Pitts, Jr., Atti di "International workshop on test methods and assessment procedure for the determination of the photochemical degradation be haviour of chemical substances". Berlino, dicembre 1980.
14. H.G. Wagner e R. Zellner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 663 (1979).
15. G.J. Doyle, A.C. Lloyd, K.R. Darnall, A.M. Winer e J. N. Pitts, Jr., Environ. Sci. Technol. 9, 238 (1975).
16. A. Maldotti, C. Chiorboli, C. Bignozzi, C. Bartocci e V. Carassiti, Int. J. Chem. Kinet., 12, 905 (1980) e 00, 000, (1981).
17. R. Zellner, Atti del Convegno citato in rif. (13)
D.G. Hendry e T. Mill " " " " "
D.G. Hendry and R. Kenley, EPA Report 560/12-79-Q01

(1979)

T. Mill, in "Handbook of Environmental Chemistry". O. Hutzinger, Ed., Vol. 2A cap. 9. Springer-Verlag. Heidelberg.

18. J.H. Smith, W.R. Mabey, N. Bohonos, B.R. Holt, S.S. Lee, T.W. Chou, D.C. Bomberger e T. Mill, EPA Report 600/7-77-113 (Oct. 1977) e EPA Report 600/7-78-074 (May 1978). T. Mill, W.R. Mabey, D.C. Bomberger, T.W. Chou, D.G. Hendry e J.H. Smith, Draft Final Report, EPA Contract 68-03-2227 (1980).
19. W.R. Mabey e T. Mill, J. Phys. and Chem. Ref. Data, 7 383 (1978).
20. A.J. Kirby, Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 10, C.H. Bamford and C.F. Tipper, Eds., Elsevier, New York N.Y. (1972).
21. N.L. Wolfe, W.C. Steen e L.A. Burns, Chemosphere 9, 403 (1980).
22. J. Shorter, Correlation analysis in organic chemistry Claredon Press, Oxford, 1973.
23. R.G. Zepp e D.M. Cline, Environ. Sci. Technol. 11, 359 (1977).
24. T. Mill e T.G. Hendry, Photodegradation in aquatic environment. Atti del Convegno cit. in rif. (13).
25. H. Parlar e F. Korte, Chemosphere 8, 797 (1979).
26. G. Zepp, N.L. Wolfe, J.A. Gordon e G.L. Baughman, Environ. Sci. Technol., 9, 1144.
27. N.J. Bunce e B.G. Chittin, Chemosphere 8, 853 (1979).
28. S. De Fulvio, Degradabilità biotica. Atti del Convegno cit. in rif. (1).
29. J.A. Guth, Experimental approaches in studying the fate of pesticide in soil. In "Progress in Pesticide Biochemistry. (D.H. Hutson and T.R. Roberts Eds.) Vol. I 85-114. John Wiley and Sons, Ltd.
30. M. Masoero, e E. Signorini. Atti del "Symposium Medi-

- terraneo de Herbicidas (Madrid, 1978), pagg. 135-151.
31. F. Schmidt-Bleek, Chemosphere, 9 (2), (1980).
 32. D. Misiti, Attività dell'OCSE sulle sostanze chimiche Atti del "1° Convegno Nazionale su: sostanze chimiche - VI Modifica della Direttiva CEE sulle sostanze peri colose". pag. 58.
 33. "OECD Chemical Testing Programme. Final Report on De-gradation/accumulation. Vol." I (Dic. 1979).
 34. OECD Chemical Group. High Level Meeting (Parigi 1980) Rapporto finale ENV/Chem/HLM/80.M1, Allegato V.
 35. A. Sampaolo, Aspetti scientifici e tecnici della ap - plicazione della VI Modifica. Atti del Convegno cita - to in rif. (1).
 36. M.L. Tosato, Criteri e metodi per lo studio dei pro - cessi fotochimici ambientali nell'ambito della Diret - tiva CEE 831/79. Rapporto Istisan 1981/34.
 37. T. Mill, Minimum data needed to estimate environmen - tal fate and effects for hazard classification of syn - thetic Chemicals. Atti del convegno "Control of exi - sting chemicals" (Giugno 1981).
 38. OECD Working party on Exposure Analysis. Discussion paper: Expo-80.3/Int.-3 Revision.