



REACH₂₀₁₇

REACH e CLP. L'applicazione dei Regolamenti REACH e CLP nei luoghi di vita e di lavoro: Registrazione 2018. Autorizzazione e Restrizione all'uso. Scenari di Esposizione e Schede di Dati di Sicurezza. Sostanze SVHC negli articoli.

Modena, 13 settembre 2017

PECULIARITÀ DI UN APPROCCIO AL CONTROLLO SUL REACH: IL CASO DEL TRIOSSIDO DI DIARSENICO

Maria Gregio, Giorgio Cipolla, Vittorio Selle,

Teresio Marchi, Gianni Formenton, Massimo Peruzzo

Aziende ULSS 3, 4, 9 Regione Veneto

Servizio Laboratori ARPA Veneto

REACH₂₀₁₇

Il Triossido di Diarsenico risulta incluso nella lista delle sostanze soggette ad Autorizzazione Allegato XIV dal febbraio 2012 sunset date 21 Maggio 2015



In base all'articolo 57 del REACH il Triossido di Diarsenico (As_2O_3), cancerogeno di categoria 1 A, in quanto sostanza estremamente preoccupante (SVHC), a partire dal 21 maggio 2015 non può più essere utilizzata nella produzione del vetro

Altre SVHC nelle lavorazioni del vetro artistico: composti del piombo, antimonio, cadmio, cobalto, boro



REACH₂₀₁₇

Classificazione armonizzata

As₂O₃



Diarsenic trioxide

Substance description



Scientific properties

Brief Profile - Last updated: 06/07/2017 Print



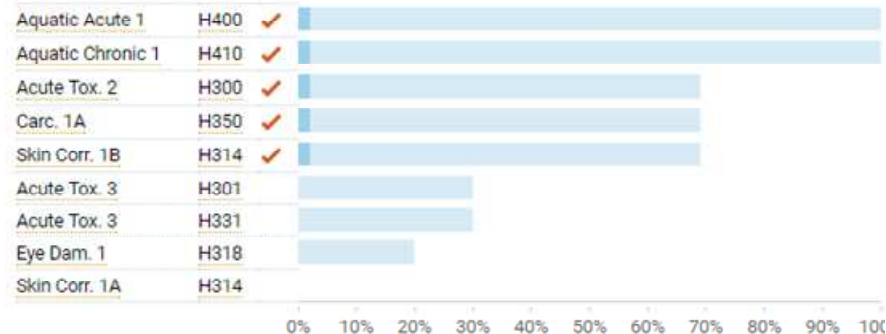
Hazard classification & labelling



Danger! According to the **harmonised classification and labelling (CLP00)** approved by the European Union, this substance is fatal if swallowed, causes severe skin burns and eye damage, may cause cancer, is very toxic to aquatic life and is very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Additionally, the classification provided by companies to ECHA in **CLP notifications** identifies that this substance is toxic if inhaled and causes serious eye damage.

Breakdown of all 318 C&L notifications submitted to ECHA



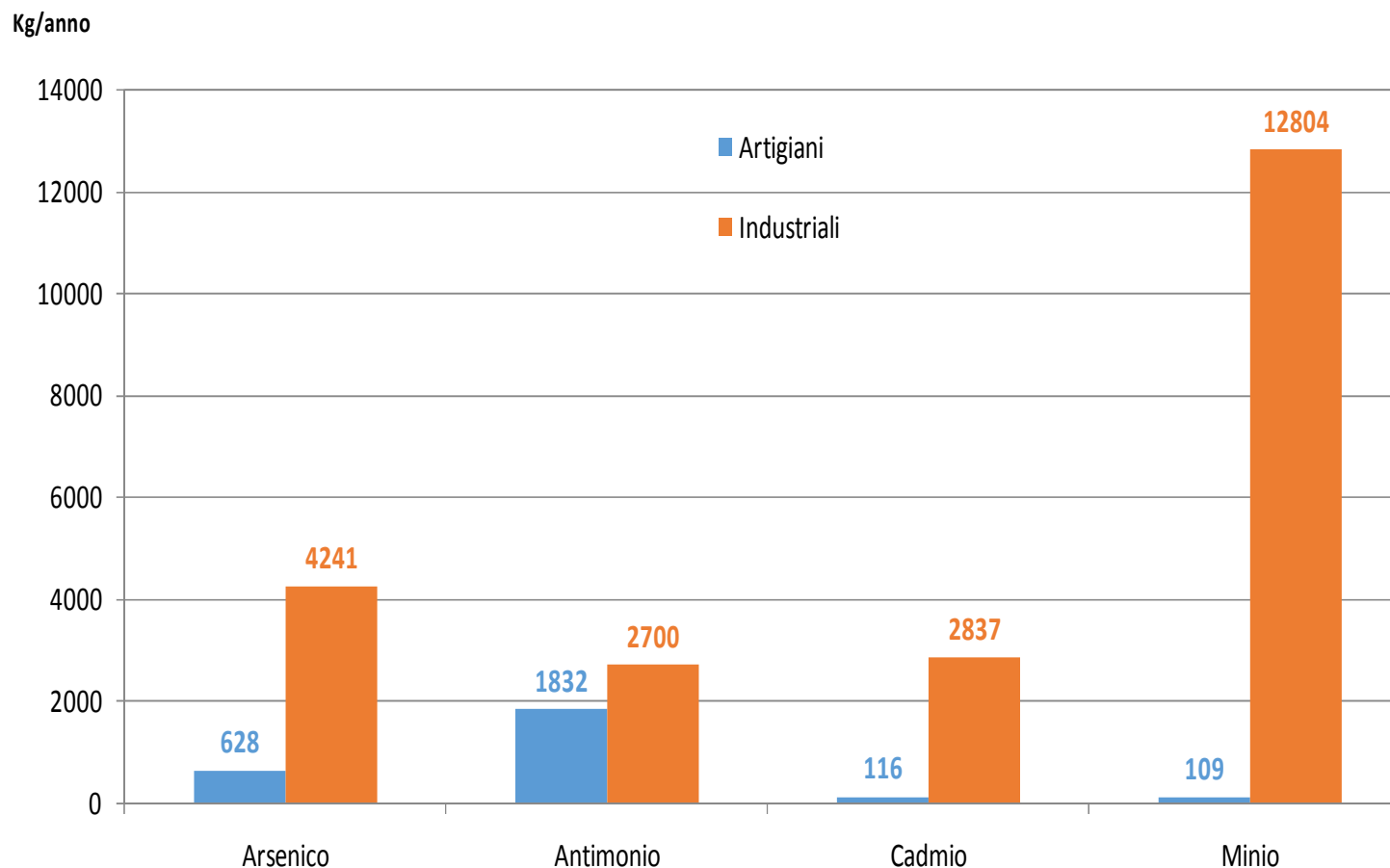
- ✓ Harmonised Classification
- REACH registration dossiers notifications
- CLP notifications

REACH₂₀₁₇

Consumo minerali critici primi anni 2000



Consumo annuo totale censito minerali critici distretto Muranese



Controllo REACH 2015 su fornitore riscontra circa 8000 kg di As_2O_3 acquistato da 24 aziende nel 2013

Dati Stazione Sperimentale del Vetro Murano

REACH₂₀₁₇

As_2O_3 nelle produzioni di vetro artistico
COLORANTE/DECOLORANTE
e AFFINANTE



REACH₂₀₁₇

Tra le motivazioni a sostegno decisione ECHA inserimento As_2O_3 in Allegato XIV



Particolare attenzione al caso di
Murano

- ✓ Inquinamento aria
- ✓ Esposizione lavoratori
- ✓ Sostituibilità della sostanza
(dimostrata da Progetto Min.Amb
2012, con uso di ossido di cerio e loppa
d'altoforno), prioritariamente con
triossido di diantimonio e nitrati e
carbonati di metalli alcalini



Come la categoria ha accolto l'obbligo di autorizzazione per la produzione e utilizzo di As_2O_3



Da un lato collaborazione nel progetto di sostituzione

Più recentemente avvio di riconoscimento del ruolo di **intermedio isolato trasportato**

Con nota n° 27788-p del 11/09/2015 il Ministero della Salute ha precisato che il Triossido di Diarsenico (N.CAS:1327-53-3), utilizzato nella produzione del vetro artistico, non può essere considerato un intermedio isolato e trasportato, come invece rappresentato da alcuni produttori del vetro artistico, e che il suo impiego può avvenire solamente nel caso ECHA ne autorizzi l'uso.

REACH₂₀₁₇

IL PROGETTO DI VERIFICA UTILIZZO As_2O_3 - DGR 1891 del 23/12/2015 della Regione Veneto



REGIONE DEL VENETO



Intervento

**nel comparto delle vetrerie
della Regione Veneto**

**Vigilanza REACH sull'utilizzo
dei composti dell'arsenico**

Manuale Operativo per i sopralluoghi

**SISTEMA REGIONALE
REACH in Veneto**

- Autorità Comp. Regionale
- Comitato Tecnico Regionale di Coordinamento :
 - Esperti Regionali REACH
 - Referenti provinciali
 - Circa 60 ispettori REACH (distribuiti in Az. Sanitarie e Arpav)

**PROGETTO PILOTA
DEL FORUM IN
MATERIA DI
AUTORIZZAZIONE
2015 2016**

REACH₂₀₁₇

Contesto del Progetto



Realtà produttiva: secondo alcune stime, dai 5000 addetti nel 1990, 2000 nei primi anni 2000, a meno di 800 di oggi

Criticità ambientali:

- ✓ Inquinamento diffuso dei suoli, di riconosciuta e storica origine antropica
- ✓ Inquinamento dell'aria con Cd e As a livelli anche di 2 ordini di grandezza sup. ai limiti Decreto 155/2010



Indagini su Qualità Aria e interventi degli Enti



Anni '90-2000 alcuni studi UNIVE e ARPAV

Da 2010 (D.Lgsvo 155/2010) indagini mirate dosaggio elementi critici su PM10

(Valori Obiettivo As 6 ng/m³, Cd 5 ng/m³, Pb 500 ng/m³, Ni 20 ng/m³)

Disomogeneità temporale e spaziale dell'inquinamento

	Murano - F.ta Colleoni ng/m ³	Murano - F.ta Radi ng/m ³
Arsenico	446.4	18.2
Cadmio	428.7	13.1
Nichel	3.8	3.4
Piombo	192	30

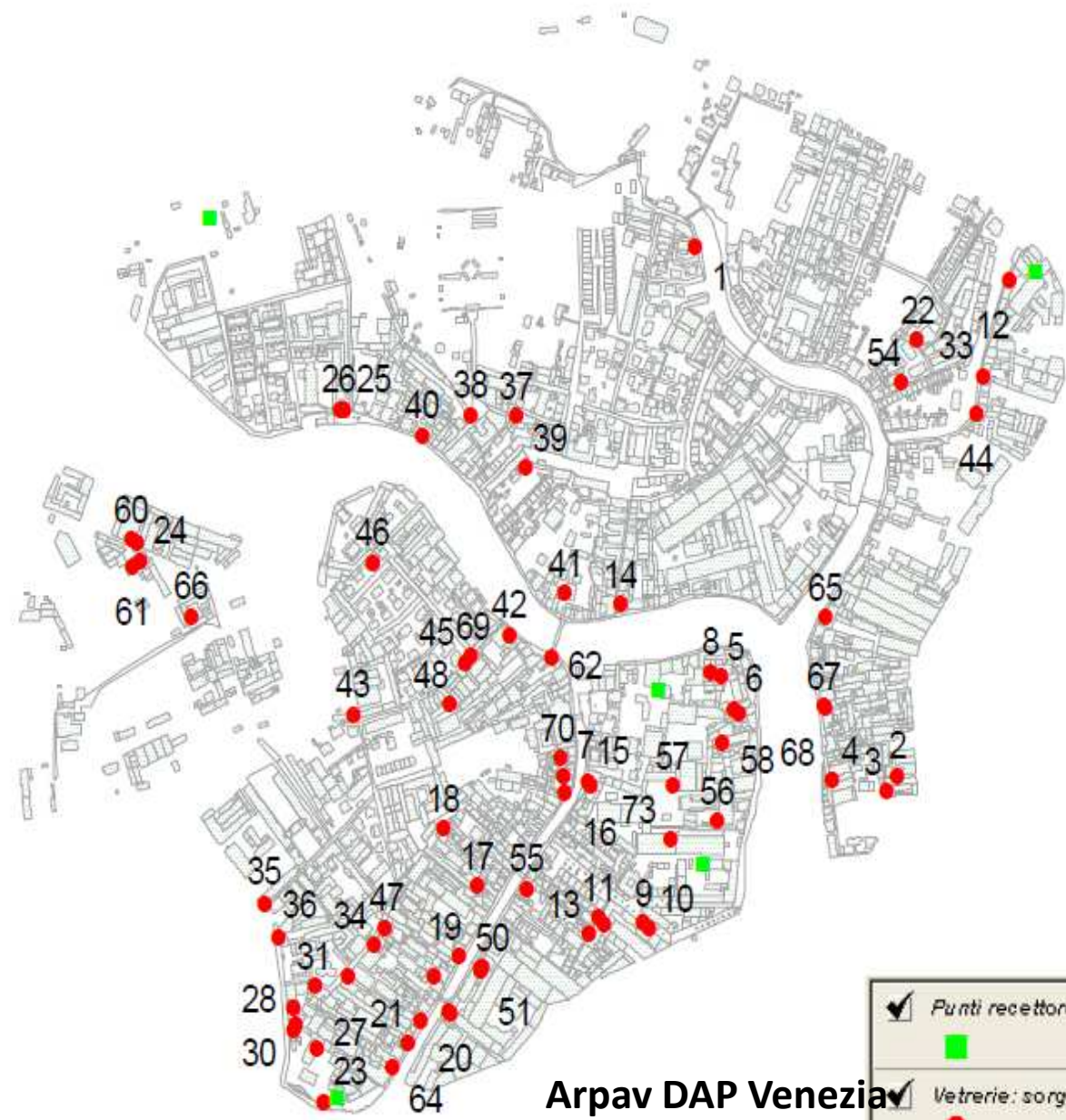
- Valori medi delle concentrazioni di metalli registrate a Murano – F.ta Colleoni e a Murano – F.ta Radi dall'8 al 31 ottobre 2013

Disomogeneità distribuzione spaziale della QA



distribuzione punti
emissione
autorizzati

Circa 70 aziende
del vetro artistico a
Murano
45 fusione di materie
prime
25 fusione di rottame



Iniziative Enti in corso al momento dell'avvio del Progetto



- ✓ Tavolo Tecnico di Coordinamento Interistituzionale
- ✓ Implementazione controlli
- ✓ Revisione Autorizzazione alle Emissioni a Carattere Generale
- ✓ Coinvolgimento Categorie
- ✓ Aggiornamento Studio Sistema Epidemiologico Integrato (SEI)
"La geografia delle malattie nel Comune di Venezia"
- ✓ Ricerca mirata Registro Tumori del Veneto
- ✓ Coinvolgimento Medici e Pediatri dell'isola
- ✓ Nuove iniziative di monitoraggio concordate con ISS
- ✓ Informazione alla Magistratura, nel frattempo intervenuta su segnalazioni ARPAV per emissioni eccedenti l'autorizzato

REACH₂₀₁₇

PROTAGONISTI DEL PROGETTO

DGR 1891 del 23 / 12 / 2015 Regione Veneto



COINVOLTI



REGIONE e Com. Tecnico Regionale di Coord. REACH
CITTA' METROPOLITANA
COMUNE
ARPAV
AZ. SANITARIA
CATEGORIE



ATTORI SUL CAMPO

REFERENTE REGIONALE REACH
ARPAV SERV. LABORATORI
AZ. SANITARIA COMPETENTE PER TERRITORIO

REACH₂₀₁₇

Tempi di Realizzazione Progetto

DGR 1891 del 23 / 12 / 2015 Regione Veneto



Progetto

Fase preparatoria: 01 ottobre 2015 - 30 novembre 2015

- messa a punto dei materiali, del manuale, della formazione del personale coinvolto,
- coinvolgimento/informazione categorie, invio, raccolta ed elaborazione dei questionari

Fase operativa: 1° dicembre 2015 - 30 settembre 2016

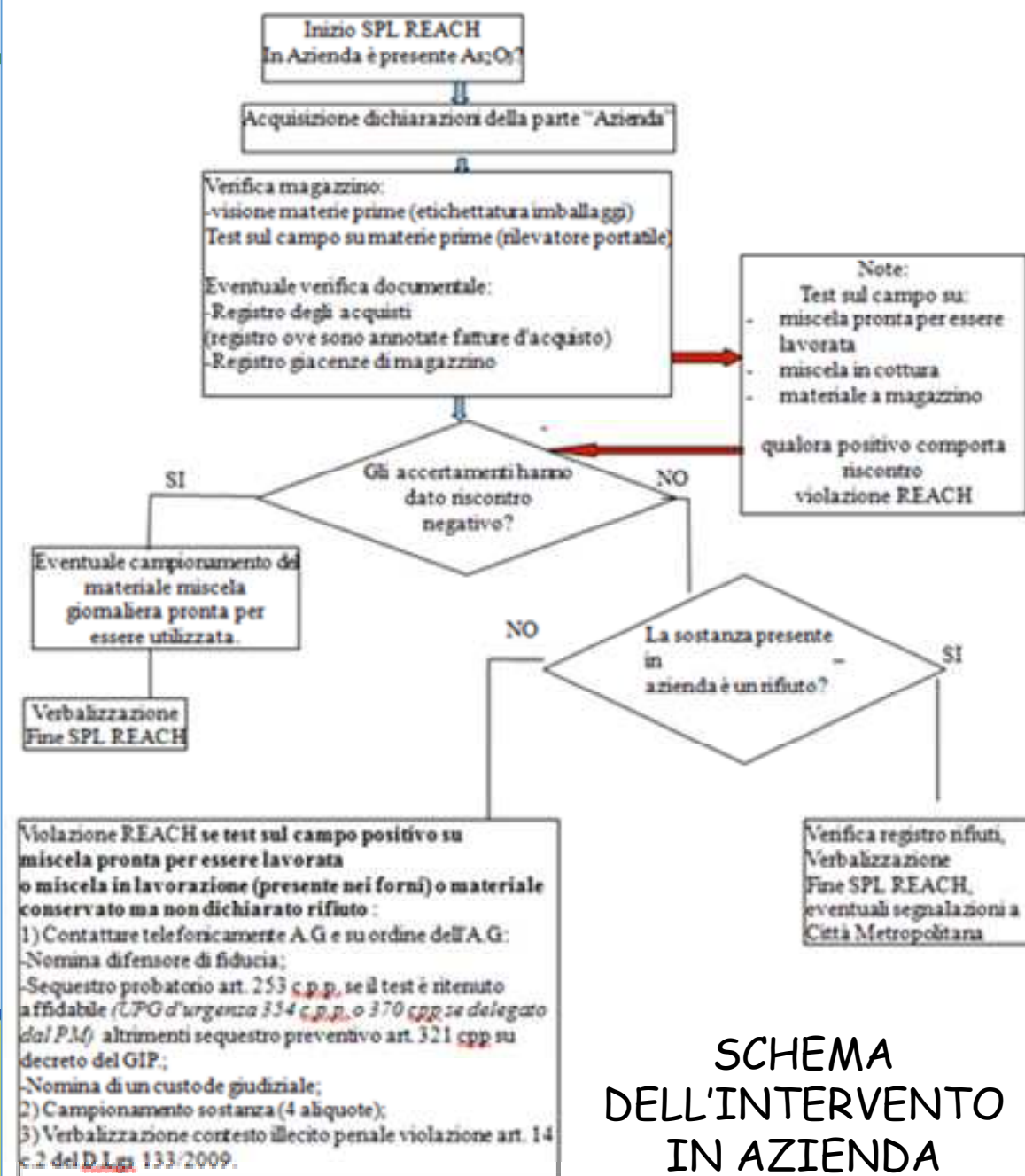
- ispezioni nelle ditte **individuate (utili info ricavate da fornitori di minerali)**

Fase di conclusiva : 1° ottobre 2016- 31 ottobre 2016

- rendicontazione

➤ **informata periodicamente la Magistratura**

REACH As₂O₃ in Aziende del Vetro
Schema Logico Decisionale (casistica principale)



**SCHEMA
DELL'INTERVENTO
IN AZIENDA**

I numeri del progetto



12 mesi dic.2015-nov.2016

Questionari informativi inviati alle aziende

Venezia 300, 114 risultano operare nel settore del vetro artistico, di cui 41 da fondita di materie prime e, di queste 19 dichiarano uso di As₂O₃ nel 2014. Delle 41 aziende 36 si trovano a Murano. La stragrande maggioranza dichiara di aver sostituito la sostanza con un mix triidrossido di antimonio e nitrati / carbonati di metalli alcalini.

Incontri informativi con le categorie 3

N° sopralluoghi totali 13

Preliminare 2015 c.a. fornitore principale di materie prime

Murano 10, di cui Segnalazioni magistratura 2

Territorio regionale 3

N° esami di screening 47

N° esami di conferma 7

REACH₂₀₁₇

L'attività sul campo

-Oggetto delle verifiche:

-osservanza degli obblighi in materia di autorizzazione a carico dell'“utilizzatore a valle” e dei fornitori

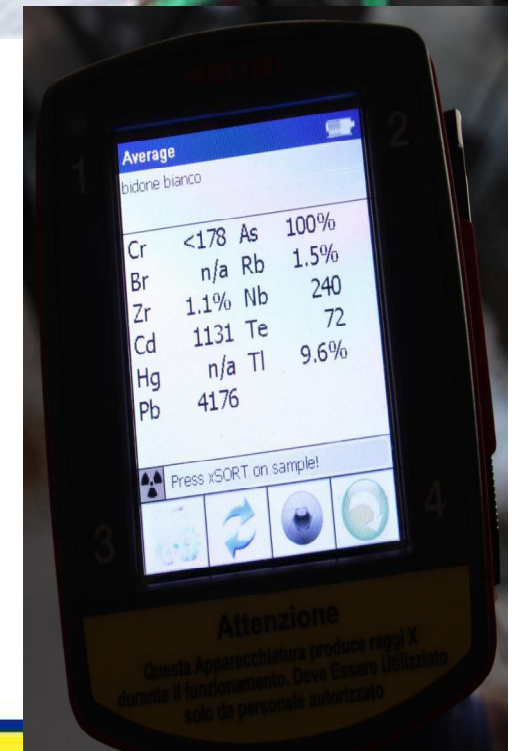
-sono acquisite informazioni sull'utilizzo di As_2O_3 , sul ricorso a sostanze sostitutive

-viene effettuato un **controllo strumentale speditivo** con uno strumento portatile che utilizza la spettrometria a **fluorescenza a raggi x** a dispersione di energia (EDXRF)

-nel caso di riscontro della presenza di Arsenico (> 500 ppm) è previsto

-il **campionamento del prodotto**, e successiva analisi di conferma da parte del laboratorio ARPAV

-**sequestro e segnalazione alla magistratura** per violazione art. 56 Regolamento CE nr. 1907/2006 (DLgs 133/2009 Decreto sanzioni “REACH”)

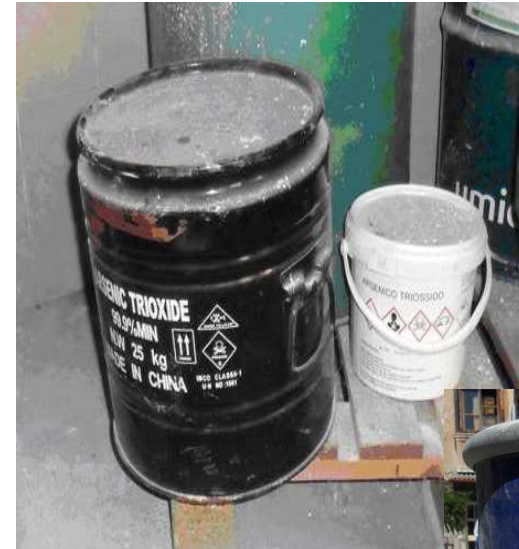


REACH₂₀₁₇

...esiti dei controlli



- Controllo preventivo in azienda fornitrice di materie prime
- Controlli a campione: da dicembre 2015 a giugno 2016 visitate 10 fornaci a Murano, 3 in territorio regionale
- **In 2 aziende riscontrata detenzione di triossido di diarsenico, come materia prima o miscela pronta per la fusione, non registrato come rifiuto in attesa di smaltimento (conseguenti sequestro, segnalazione alla Procura Repubblica competente, analisi di conferma)**



Limiti di concentrazione



un preparato/miscela, "come previsto dal D.Lgs. 285/98 (sostituito dal D.Lgs. n. 65 del 14/03/03), è considerato cancerogeno e/o mutageno quando contiene almeno una sostanza cancerogena e/o mutagena **in percentuale maggiore o uguale allo 0,1%**, salvo limiti diversi e specifici di cancerogenicità riportati nella scheda delle singole sostanze nell'Allegato I alla Direttiva 67/548 CEE e s.m.i."

Linee guida in materia di controlli analitici



The Compendium encompasses:

- Official methods (with references published in REACH legal text);
- Standard methods (published by International, European or National standardisation bodies);
- Methods published by a recognised technical organisation, a national or EU reference laboratory (EPA, etc.);
- Internal methods developed by the respondent laboratories.

Controlli sul campo



Il triossido di diarsenico:

- Nel corso delle indagini si sono esaminate alcune miscele da vetrificare ed alcuni ossidi costituenti le stesse, inoltre anche alcuni rottami presenti nel sito, in nessuna di questi campioni si è ritrovata una quantità apprezzabile di arsenico, mentre si è ritrovata la presenza di arsenico in rifiuti contenenti vecchie miscele.
- Nel caso della presenza di arsenico è sicuramente necessario procedere al campionamento del prodotto, in quanto una quantificazione più precisa può essere garantita solo da analisi laboratoristiche con tecniche di attacco per via umida ed analisi mediante assorbimento atomico o analoghe tecniche come ICP-OES o ICP-MS, queste tecniche possono raggiungere limiti di quantificazione inferiori o prossimi a 1 mg/Kg.

13 visite in Regione Veneto 47 campioni esaminati con metodo di screening di cui 7 da verificare con analisi di conferma, perché uguali o superiori eccedenti 0,1% di As o inadatti all'esame con XRF



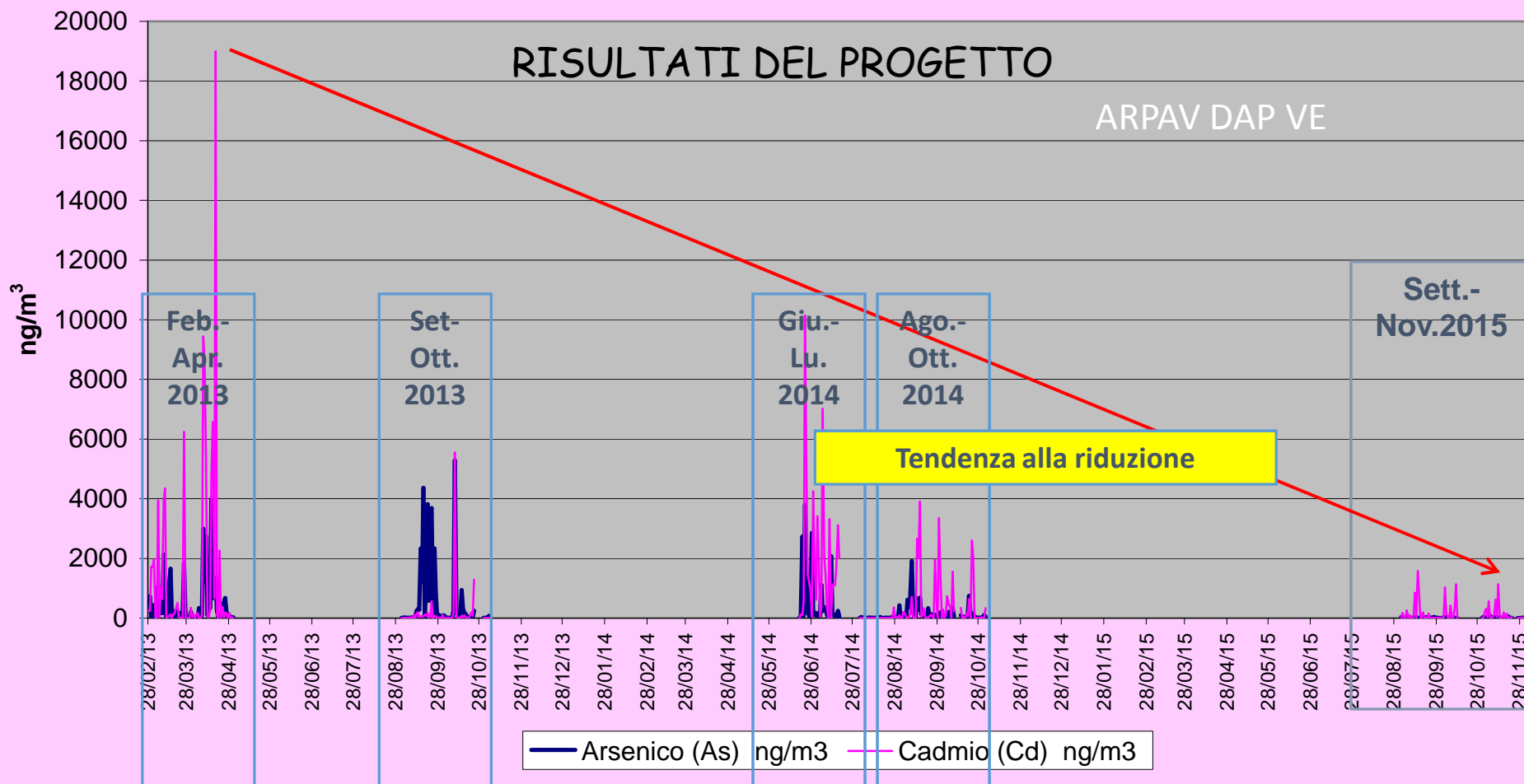
Localizzazione ditta	Id.Campione	Descrizione	Valore riscontrato [%]	Limite previsto REACH [%]	esito
Murano (VE)	494611	Materia prima "Arsenico triossido"	73.0	<0.1%	Non conforme
Murano (VE)	494612	Materia prima "Arsenic trioxide 99.9% made in China"	73.5	<0.1%	Non conforme
Murano (VE)	494613	Miscela "Nero"	0.10	<0.1%	Non conforme
Murano (VE)	494614	Miscela "Blu"	0.81	<0.1%	Non conforme
Murano (VE)	498582	Polvere bianca etichettata "Arsenic Trioxide"	73.5	<0.1%	Non conforme
Murano (VE)	498283	Polvere bianca etichettata "Rosso Venezia / Verde Arsenico"	0.54	<0.1%	Non conforme
Spinea (VE)	518296	Miscela polveri "AMBRAL"	< 0.01	<0.1%	Conforme

Analisi di conferma da parte Sistema Laboratori ARPAV Regione Veneto
 Metodiche UNI EN 13657:2004 + EPA 6010C 2007 LR 0.000001%

REACH₂₀₁₇

RISULTATI DEL PROGETTO

ARPAV DAP VE



Disomogeneità nella distribuzione delle concentrazioni nel tempo con tendenza generale alla riduzione

REACH₂₀₁₇

CONCENTRAZIONI MEDIE MENSILI di As in PM₁₀ anni 2011-2016 - ARPAV VENEZIA





Sensibilizzazione nei confronti delle categorie e delle singole aziende in materia REACH

Prossima sfida: **Solfuro di Cadmio** (CdS), impiegata per rossi e gialli, secondo i produttori non sostituibile nelle lavorazioni, in "Candidate List". Ciò implica che, tra qualche tempo, potrebbe essere necessaria l'autorizzazione REACH per l'impiego del CdS nella produzione del vetro.

Tale prospettiva costituisce una **sfida e un incentivo al miglioramento** per i produttori del settore. L'esperienza dell'Anidride Arseniosa insegna, infatti, che l'inserimento nell'allegato XIV della sostanza è stato sostenuto a livello scientifico nei documenti a supporto della decisione della Agenzia Europea per le Sostanze Chimiche (ECHA) da evidenze circa la sua sostituibilità, ma anche inerenti i risultati di monitoraggi che dimostravano un livello di criticità ambientale per questa specie chimica.

Sistema Reach:

Mosaico nel quale ogni soggetto contribuisce in modo determinante alla garanzia della sicurezza chimica e della qualità ambientale per popolazione, consumatori, lavoratori, produttori e distributori, come nel caso dell'esperienza muranese



REACH₂₀₁₇