

Attualità

LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE NELLE LISTE DELL'ECHA. NOTA 5 - I COMPOSTI DEL CADMIO

Ferruccio Trifirò

In questa nota si sono analizzati i composti tossici del cadmio presenti nelle liste dell'ECHA, nell'ambito del Regolamento Reach. Nella "Candidate List" compaiono 9 composti inorganici del cadmio, nella "Restriction List" ci sono 296



composti inorganici e metallorganici con forti restrizioni alla loro presenza come vernici e stabilizzanti in polimeri, in gran parte plastiche, in coloranti, in gioielli, in batterie e nella cadmiatura di metalli o in apparecchiature ed in macchinari per la loro produzione, utilizzati in articoli che vengono a contatto con il genere umano ed animale e che hanno dispersioni nell'ambiente.

Introduzione

In quattro articoli precedenti [1-4] si erano trattate quattro famiglie ben note di sostanze organiche tossiche che compaiono nelle liste dell'ECHA, nell'ambito del Regolamento Reach. In questa nota si parlerà dei composti del cadmio inorganici e metallorganici e del cadmio metallico presenti nelle liste dell'ECHA. La tossicità dei composti del cadmio è bene evidenziata dal fatto che, nella "Restriction List" dell'ECHA, i composti del cadmio sono stati inseriti subito dopo quelli dell'arsenico e del mercurio, la cui tossicità è ben chiara a tutti. Inoltre, il 24 ottobre 2018 sul sito "ISSalute" dell'Istituto Superiore di Sanità [5] è stata pubblicata una nota sui diversi utilizzi del cadmio e sulla sua conseguente contaminazione dell'ambiente e del genere umano ed animale, questo documento è stato successivamente aggiornato il 3 novembre 2020. Infine, una review sulla tossicità dei composti del cadmio dal titolo "The effects of Cadmium toxicity" è stata pubblicata recentemente da docenti dei Dipartimenti di Farmacia dell'Università di Cosenza e di Bari [6].

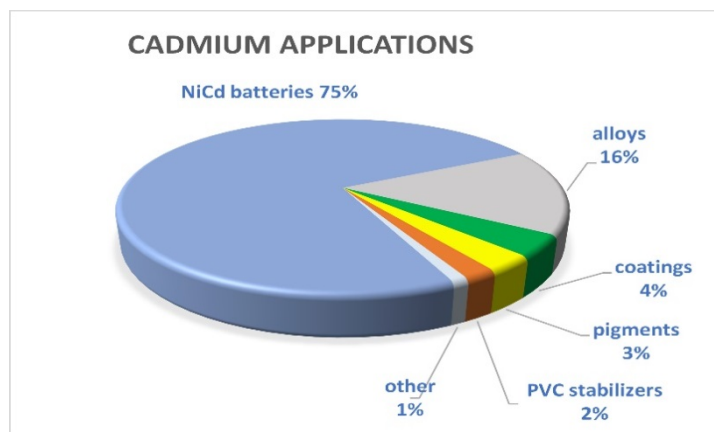
In questo articolo sono riportati i composti del cadmio inorganici e metallorganici presenti nella "Candidate List" [7] e nella "Restriction List" [8] dell'ECHA nell'ambito del Regolamento Reach. Al momento, non ci sono composti del cadmio nella "Authorization List" e nella lista delle sostanze "Corap", come lo era, invece, per le sostanze analizzate nelle note precedenti. Ci sono comunque altri composti del cadmio presenti nella "Registration List", ossia utilizzati in Europa non considerati pericolosi ed usati in quantità >1 t/a ed altri, che per adesso, sono presenti solo nella "Pregistration List", ossia non ancora usati in Europa, ma con la richiesta di un impiego da parte di un'azienda. L'aspetto interessante, dell'analisi in questa nota relativa alla pericolosità dei composti del cadmio in base alla recente direttiva Reach, è che c'era stata una direttiva europea nel 1991 [9], molto tempo prima che nascesse il regolamento Reach, dove era stata già approvata la riduzione della presenza del cadmio in molti articoli sul

mercato in Europa, proprio come poi è stato riconfermato ed ampliato ad altri prodotti ed applicazioni nella "Restriction List" dell'ECHA a partire dal 2011 e ricordato in questo articolo.

Utilizzi dei composti del cadmio

Sono qui di seguito riportate notizie sull'utilizzo del cadmio nel mondo relative all'anno 2019 e alcuni cenni sulla sua storia passata, presenti nel sito dell'"International Cadmium Association" [10], l'Associazione mondiale dei produttori di composti del cadmio.

Il cadmio è un elemento scoperto in Germania nel 1817, come sottoprodotto della raffinazione dello zinco. Il suo nome deriva da quello della città Cadmia di Tebe, da dove veniva estratto il minerale contenente zinco. I primi prodotti che utilizzavano il cadmio sono stati dei coloranti a



base di solfuro di cadmio, che erano stati utilizzati alla fine dell'Ottocento da van Gogh per i suoi brillanti colori, in particolare il rosso, l'arancione ed il giallo. Successivamente Thomas A. Edison negli Stati Uniti e Waldemar Junger in Svezia svilupparono le prime batterie al nichel-cadmio all'inizio del 20° secolo.

Nel 2019 nel mondo si sono utilizzate 25.000 t di cadmio ed il

maggiore impiego è stato nelle batterie ricaricabili al Ni-Cd (73%), seguito dalla produzione di leghe metalliche con altri metalli per saldature, conduttori elettrici e altri usi (16%), di rivestimenti e placcature (4%), di coloranti (3%), di stabilizzanti per materie plastiche (2%) ed altri (1%). Leghe Cd-Te sono utilizzate nel fotovoltaico per adsorbire la luce e trasformarla in elettricità e sono presenti sul mercato le seguenti altre leghe per diverse applicazioni: Cd-Cu, Cd-Zn, Cd-Pb, Cd-Ag, Cd-Sn, Cd-Se e Cd con molti metalli preziosi. Nei coloranti sono utilizzati, per esempio, il solfuro di cadmio e zinco ed il solfuro di cadmio e selenio per vetri, ceramiche, metalli e plastiche, con la proprietà di essere resistenti alla luce ed al calore. Gli stabilizzanti a base di cadmio per materie plastiche ed in particolare per il PVC, per esempio il cadmio stearato, hanno la proprietà di aumentare la resistenza al calore, alla luce solare ed alla corrosione degli articoli in plastica; questi stabilizzanti, nel passato, erano i più utilizzati in Europa, ma attualmente il loro uso è stato proibito, ancor prima che nascesse il Regolamento Reach.

I composti del cadmio presenti nella "Candidate List"

Nella "Candidate List" dell'ECHA sono presenti le sostanze "molto preoccupanti" (SVHC), che sono quelle cancerogene, mutagene, tossiche per la riproduzione di cat. 1A e 1B o che presentano altre tossicità equivalenti per il genere umano (STOT RE 1) o quelle molto tossiche per l'ambiente che sono PBT e vPvB. Queste sostanze sono candidate ad essere inserite in futuro nella "Authorization List", quando sarà richiesta un'autorizzazione al loro uso, che poi sarà data essenzialmente solo per usi non a contatto con il genere umano e l'ambiente e/o per basse produzioni o solo quando non ci sono ancora alternative. Per adesso i fornitori di articoli al cui interno ci sono sostanze SVHC in concentrazione >0,1%p/p, devono mettere a disposizione dei clienti (nelle etichette dei prodotti) informazioni sufficienti a consentirne un uso sicuro. Le industrie che producono o importano articoli che presentano al loro interno sostanze SVHC devono informare l'ECHA se la sostanza è presente in una concentrazione superiore allo 0,1% (peso/peso), e se la quantità di tale sostanza è superiore a 1 t/anno per produttore/importatore. L'eventuale successivo stadio di autorizzazione ha lo scopo di

assicurare che i rischi derivanti di queste sostanze SVHC siano sufficientemente controllati e che poi verranno progressivamente sostituite da sostanze o tecnologie alternative meno pericolose. Queste sostanze presenti nella “Candidate List” non sono state ancora inserite nell’ “Authorization List”, molto probabilmente perché utilizzate in bassa quantità o presenti in prodotti con bassa emissione nell’ambiente o che non hanno contatti con il genere umano ed animale. Infatti, come vedremo dopo nella “Restriction List”, molti usi di questi composti del cadmio, che possono avere contatti con il genere umano ed animale ed emissioni nell’ambiente, sono già in forte limitazione in Europa da diversi anni. Ci sono attualmente solo 9 composti del cadmio nella “Candidate List” registrati in anni diversi.

I composti del cadmio, che sono considerati SVHC perché cancerogeni di cat. 1B e STOT RE 1 (presentano anche tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico di cat. 1), e che sono stati inseriti nella “Candidate List” nel 2013, sono i seguenti [7]: cadmio metallico utilizzato in Europa da 1000 a 10.000 t/a, cadmio ossido utilizzato da 1000 a 10.000 t/a, cadmio solfuro utilizzato da 10 a 100 t/a. È interessante sottolineare che il cadmio metallico è stato il primo metallo introdotto nella “Candidate List” e dopo è stato solo introdotto il piombo, questo



perché sono gli unici due metalli tossici utilizzati dall’industria chimica in quantità >1 t/a, non solo come composti, come è invece per tutti gli altri metalli. I composti del cadmio, che sono sostanze SVHC, perché sono cancerogene di cat. 1B, mutagene di cat. 1B e tossiche per la riproduzione di cat. 1B (sono anche STOT RE e presentano tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico di cat. 1), e che sono stati inseriti nella “Candidate List” nel 2014, sono i seguenti [7]: cadmio solfato utilizzato in Europa da 1 a 10 t/a, cadmio fluoruro utilizzato da 1 a 10 t/a e cadmio cloruro utilizzato da 1 a 10 t/a.

I composti del cadmio, che sono sostanze SVHC, perché sono cancerogene di cat. 1B e mutagene di cat. 1B (sono anche STOT RE 1 e presentano tossicità acuta e cronica per il sistema acquatico di cat. 1), e che sono stati inseriti nella “Candidate List” nel 2018, sono i seguenti [7]: cadmio idrossido utilizzato in Europa da 1000 a 10.000 t/a, cadmio carbonato utilizzato da 10 a 100 t/a e cadmio nitrato utilizzato da 1 a 10 t/a.

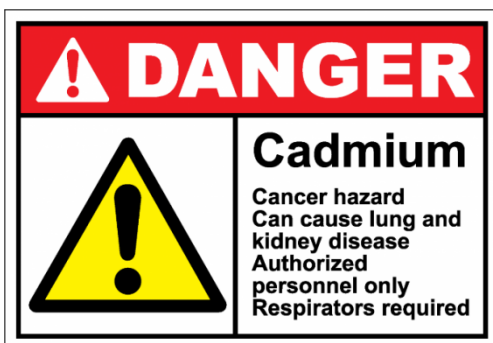
È possibile avere maggiori informazioni su questi composti del cadmio qui riportati e su altri che possono essere di interesse e che non sono presenti nella “Candidate List,” facendo una ricerca su Internet inserendo direttamente loro nome in inglese seguito da “substance information ECHA” [11]; come esempio è riportata l’indicazione per il cadmio metallico [12].

I composti del cadmio presenti nella “Restriction List”

Nella “Restriction List” in posizione 23 [8], oltre alle 9 sostanze già presenti nella “Candidate List”, ci sono altre 287 sostanze inorganiche e metallorganiche, praticamente quasi tutti i composti del cadmio noti. Questi non sono stati ancora inseriti nella “Candidate List”, per la loro bassa tossicità o perché non sono stati considerati pericolosi a seguito del loro attuale utilizzo, o perché presenti in Europa in concentrazione <1 t/a o presenti solo nella “Pregistration List” o assenti sul mercato in Europa. Queste altre 287 sostanze contenenti cadmio [11], sono state introdotte nella “Restriction List”, perché avrebbero potuto essere utilizzate in Europa, in alternativa a quelle che erano già esistenti sul mercato e soggette a limitazioni. Le restrizioni che si riporteranno sono tutte quelle presenti nella “Restriction List” del febbraio 2022, ma sono iniziate nel maggio 2011 e continuate nel settembre 2012, quando sono stati eliminati alcuni polimeri dalle restrizioni precedenti e terminate nel febbraio 2016, quando sono state aggiunte restrizioni a tutte le vernici in commercio che contenevano cadmio. Le restrizioni attuali all’uso di queste sostanze sono molteplici e consistono in limitazioni della concentrazione del cadmio presente nei diversi articoli, espresse come cadmio metallico o una proibizione totale all’utilizzo

di tutti composti del cadmio in alcuni articoli, o in apparecchiature e macchinari di produzioni che vanno a contatto con il genere umano e l'ambiente. Le restrizioni sono comuni a tutte le 296 sostanze contenenti cadmio presenti nella "Restriction List" [12] e sono qui di seguito riportate e devono essere rispettate dai produttori, dalle industrie manifatturiere, dagli utilizzatori e dai rivenditori di composti del cadmio. I composti del cadmio non possono essere presenti in concentrazione di cadmio metallico uguale o $>0,01\%$ p/p nei seguenti polimeri utilizzati nella produzioni di plastiche, come vernici e come stabilizzanti: PVC e copolimeri del PVC, poliuretani, acetato di cellulosa, acetato di cellulosa butirrato, resine epossidiche, resine melamminiche-formaldeide, resine urea-formaldeide, polietilene a bassa densità, poliesteri insaturi, polietilene tereftalato, polibutene tereftalato, polistirene trasparente, polietilene reticolato (VPE), polistirene antiurto, e polipropilene. Invece nel PVC riciclato la concentrazione del Cd metallico non deve essere $>0,1\%$ p/p.

Nella produzione di vernici con codice i composti del cadmio non possono essere presenti in concentrazione di cadmio metallico uguale o $>0,01\%$ p/p, con eccezione delle vernici che contengono il 10% di zinco, dove la concentrazione del cadmio metallico non può essere uguale o $>0,1\%$ p/p. Negli articoli dipinti con composti del cadmio, la concentrazione di cadmio metallico non può essere uguale o $>0,1\%$ p/p della pittura presente sull'articolo colorato. È presente un'eccezione a queste restrizioni: gli articoli che utilizzano composti di cadmio, in



apparecchiature di sicurezza, non hanno nessuna restrizione.

Nei riempitivi per brasatura (saldatura di metalli con polveri di metalli a temperatura $>450\text{ }^{\circ}\text{C}$) i composti del cadmio non possono essere presenti in concentrazione di cadmio metallico uguale o $>0,01\%$ p/p, con eccezione dei prodotti utilizzati in aerospaziale, difesa ed in dispositivi di sicurezza.

Nei prodotti della gioielleria i composti di cadmio non possono essere presenti in concentrazione di

cadmio metallico uguale o $>0,01\%$ p/p nei componenti metallici.

Non possono essere presenti composti del cadmio in operazioni di cadmiatura, ossia nel rivestimento di materiali con film di cadmio, in articoli o loro componenti usati nei seguenti settori: in agricoltura, nella produzione di cibo, negli impianti di -refrigerazione e di riscaldamento, nella stampa e rilegatura di libri, ed in macchinari per la produzione di articoli per la casa, di arredamenti, di prodotti sanitari, di centrali di riscaldamento e di condizionamento dell'aria.

Inoltre, i metalli che sono stati soggetti a operazioni di cadmiatura non possono essere usati come componenti di apparecchiature e macchinari utilizzati nei seguenti settori: nella produzione di tessuti e vestiti, di carta e cartone, di navi, di materiale rotabile, di movimentazione industriale e di veicoli. Tutte queste restrizioni non ci sono nella produzione di apparecchiature per aerei, per il nucleare e per dispositivi di sicurezza. Come esempio di alcuni composti del cadmio che sono sul mercato in Europa e sono nella "Restriction List" e sono anche ben noti sul mercato sono riportati: il cadmio tellururo, il cadmio seleniuro, il solfuro di cadmio e selenio ed infine il solfuro di cadmio e zinco giallo.

Richiesta di ulteriori restrizioni

È importante ricordare che nel 2015, da parte di una commissione dell'ECHA [13], era stato proposto di allargare le restrizioni sulla presenza del cadmio in un maggior numero di polimeri di quelli riportati nella "Restriction List" e se ne riporteranno solo alcuni di quelli richiesti da inserire nelle restrizioni: politetrafluoroetilene, polietilene tetrafluoroetilene poliammide, silicone, poliacrilonitrile-butadiene-stirene, etilene e propilene fluorurato ed altri. Comunque,

nessun allargamento delle restrizioni ad altri polimeri è stato realizzato fino adesso, ma nel 2016 l'ECHA ha introdotto la restrizione che la presenza di cadmio in tutte le vernici deve essere uguale o <0,01% di Cd metallico p/p, e dato, che il cadmio è utilizzato nei pigmenti in molti polimeri, c'è stata quindi una parziale risposta alle restrizioni richieste nel 2015. Nello stesso documento dell'ECHA del 2015 [13] era stata riportata una nota dell'Associazione delle industrie del cadmio, dove era stato sottolineato la contrarietà a questa proposta di ulteriori restrizioni nel campo dei polimeri sull'utilizzo dei composti del cadmio. Per l'Associazione delle industrie del cadmio queste ulteriori restrizioni non si dovevano realizzare, perché secondo loro, la contaminazione del genere umano da parte del cadmio proveniva essenzialmente dalle emissioni dagli inceneritori dall'utilizzo dei fertilizzanti, dalla produzione di metalli e dal fumo di sigarette, non dalle plastiche, ma su queste interpretazioni c'è qualche dubbio. Tuttavia la pericolosità della presenza del cadmio in Europa, ancora nei nostri giorni, e della necessità di future restrizioni è evidenziata dalla recente direttiva della Comunità Europea, firmata dall'Ursula von der Leyen il 10 agosto 2021 [14]. In essa sono state aumentate le restrizioni sulla concentrazione del cadmio in molti prodotti alimentari, presenti sul mercato in Europa, per esempio la concentrazione limite di cadmio nella carne dovrà essere <0,05 mg/kg. La tossicità delle sostanze vegetali e animali, non è un problema di competenza dell'ECHA, perché non sono sostanze chimiche, ma la presenza del cadmio in questi prodotti alimentari è



indirettamente legata all'uso dei prodotti chimici che contenevano cadmio utilizzati nel passato e che hanno contaminato il terreno, ed anche di quelli che contengono cadmio ancora presenti sul mercato in Europa, che continuano a contaminare l'ambiente. È utile ricordare che nella nota dell'Istituto Superiore della Sanità del 2018 [7] era stato scritto che il 90%, delle contaminazioni da parte del cadmio sul genere umano, proveniva dagli alimenti, a seguito della contaminazione dei terreni

agricoli e delle fonti d'acqua contaminate, soprattutto nelle vicinanze di alcune industrie che utilizzavano o utilizzano ancora il cadmio nei loro prodotti e dal fumo delle sigarette, perché le foglie di tabacco assorbono il cadmio. Quindi ci si aspetta ulteriori restrizioni all'utilizzo del cadmio in molti articoli presenti in Europa nell'ambito del Regolamento Reach nei prossimi anni.

Bibliografia

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2020, **7**(5), 15.
- [2] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(1), 4.
- [3] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(2), 11.
- [4] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(5), 23.
- [5] [Cadmio: cos'è e quali effetti può avere sulla salute - ISSalute](#)
- [6] G. Genchi, M.S. Sinicropi *et al.*, *Inter. J. Environ. Res. Public Health*, 2020 May 26, **17**(11), 3782.
- [7] [Elenco delle sostanze estremamente preoccupanti candidate all'autorizzazione - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [8] [Elenco di restrizioni - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [9] [Cadmium Directive 91/338/EEC](#)
- [10] [All the information on Cadmium - Home](#)
- [11] [Cadmium and its compounds substance information ECHA](#)
- [12] [Cadmium substance information ECHA](#)
- [13] [Annex XV Report assessment whether the use of cadmium must be restricted](#)
- [14] [EUR-Lex - 32021R1323 - EN - EUR-Lex \(europa.eu\)](#)