

Strumenti di valutazione impatto ambientale di nanomateriali

Le nanotecnologie mostrano una crescente diffusione grazie alle speciali proprietà dei NanoMateriali (NM). La conoscenza del comportamento dei NM e delle interazioni con l'ambiente e la salute umana è ancora insufficiente per valutare l'impatto dei NM. Un approccio multidisciplinare, multidimensionale e sistemico quale quello del ciclo di vita (Life Cycle Thinking – LCT), applicato tramite lo strumento Life Cycle Assessment (LCA), è fondamentale nelle valutazioni di sostenibilità ambientale delle tecnologie, con alcuni limiti che possono essere superati attraverso l'integrazione con altri strumenti quali, ad esempio, modelli non lineari, analisi di flussi di materia, Risk Assessment (RA). In questo articolo si propone una dettagliata analisi dello stato dell'arte e delle principali problematiche correlate all'applicazione di LCA e RA ai NM sia in maniera separata che in utilizzo combinato; si discutono poi le strategie e le integrazioni necessarie per superare i limiti di entrambe le metodologie e ottenere robuste valutazioni degli impatti per la salute e l'ambiente

DOI 10.12910/EAI2015-036

■ G. Barberio, S. Scalbi, P. Buttol, S. Righi, P. Masoni

Introduzione

Le nanotecnologie mostrano sempre più una diffusione crescente grazie alle speciali proprietà dei nanomateriali (NM). Purtroppo, la conoscenza in merito a comportamento, interazioni con uomo e ambiente e, dunque, impatti potenziali sulla popolazione e sugli ecosistemi è ancora insufficiente. Come per tutte le tecnologie innovative ed emergenti, la valutazione delle nanotecnologie è molto complessa. Da un lato una valutazione su scala di laboratorio o pilota può essere fuorviante se il confronto è con le produzioni convenzionali a livello industriale. Dall'altro si tratta di valutare gli effetti che scaturiscono dalla loro introduzione e questi sono legati a come queste interagiscono con l'intero sistema tecnologico, con i comparti ambientali e con la società, e

all'orizzonte temporale della valutazione (Mulder, 2011; Zamagni et al., 2008). Inoltre, spesso una tecnologia emergente non fornisce direttamente un prodotto (il cui destino può facilmente essere monitorato) ma un prodotto intermedio destinato a molteplici applicazioni. Un approccio multidisciplinare, multidimensionale e sistemico quale quello del ciclo di vita (Life Cycle Thinking – LCT), applicato tramite lo strumento Life Cycle Assessment (LCA), è fondamentale nelle valutazioni di sostenibilità ambientale delle tecnologie, anche se presenta alcuni limiti che possono essere superati attraverso l'integrazione con altri strumenti quali, ad esempio, modelli non lineari, analisi di flussi di materia, Risk Assessment (RA) (Finnveden et al., 2009). Particolarmente interessante risulta l'integrazione delle metodologie LCA e RA.

In questo articolo si propongono lo stato dell'arte e le principali problematiche correlate all'applicazione di LCA e RA ai NM, sia in maniera separata che in utilizzo combinato; si discutono poi le strategie e le integrazioni necessarie per superare i limiti di entrambe le metodologie e ottenere valutazioni degli impatti per la salute e l'ambiente più robuste.

Applicazione del RA ai NM: stato dell'arte e principali problematiche

I NM sono oggetto di ricerca e innovazione tecnologica e hanno

Contact person: Grazia Barberio
grazia.barberio@enea.it

dimostrato le loro potenzialità su un ampio spettro di applicazioni. L'Unione Europea ha adottato due *review* regolatorie¹ definendo in modo univoco i nanomateriali². Queste *review* pongono per i NM una notevole attenzione su aspetti di sicurezza, di informazioni rispetto alla loro penetrazione nel mercato e dei loro benefici e rischi potenziali. Esse arrivano alla conclusione che il REACH³ è il miglior modo per gestire le problematiche ambientali e di salute dei NM, ma che è necessario sviluppare studi specifici, in vista della preparazione di linee guida generali, che ancora non esistono.

Anche lo SCENIHR (2009), un approccio di valutazione del rischio dei NM per livelli (tier) – come nella metodologia presente nel Technical Guidance Document (TGD, 2003) – è “caso per caso”. Ciò nonostante, attualmente l'applicazione del tradizionale approccio di RA non è praticabile per i NM e non lo sarà per molti anni, 20-25 secondo Hansen e colleghi (Hansen et al., 2012). Le principali motivazioni sono che nell'approccio tradizionale gli effetti su uomo e ambiente sono provocati dalla relazione dose-risposta (basata sulla massa) mentre per i NM bisogna considerare altre proprietà, tra cui la dimensione e l'area superficiale. Nell'approccio tradizionale, per le sostanze non cancerogene, è inoltre possibile stimare un valore soglia sotto il quale l'esposizione alla sostanza in esame è da ritenersi sicura, mentre per i NM l'individuazione di tale soglia non è ancora parsa possibile. Uno studio di Hristozov e colleghi (2012), ef-

fettua un'analisi critica degli studi rinvenuti in letteratura attraverso riviste scientifiche, risultati di progetti europei e database, per i NM: ossido di titanio (TiO₂), argento, ossido di zinco, ossido di ferro, nanotubi di carbonio (CNT), fullerene (C60). L'analisi mette in evidenza quanti di questi dati siano utilizzabili rispetto ai database disponibili⁴, e conclude che i dati disponibili sono scarsi, spesso non utilizzabili e non chiari.

Per quanto riguarda gli studi di RA applicati ai nanomateriali, l'analisi dello stato dell'arte ha evidenziato tre livelli di approccio: studi completi, semiquantitativi e qualitativi. Gli studi completi, che cercano di essere esaustivi e quantitativi (“comprehensive”), seguono lo stesso approccio della valutazione per le sostanze chimiche, ma non sono generalizzabili (Mueller e Nowack, 2008; Gottschalk et al., 2009; Aschberger et al., 2011; O'Brien e Cummins, 2010). In particolare, spesso i NM sono in una forma generica e non vi è dettaglio sulle specifiche proprietà (ad esempio il nanoTiO₂ è descritto in modo generico senza specificare se in forma anatasio o rutilio). Puzyn et al. (2009) propongono di applicare ai NM il modello QSAR – ovvero lo studio di relazioni quantitative tra struttura e attività, in questo caso di si parla di Nano-QSAR. Questi modelli non sono ancora pronti per l'utilizzo nel settore dei NM e le linee di ricerca nello sviluppo di modelli Nano-QSAR sono rivolte a: (i) raccogliere ed elaborare i dati sperimentali disponibili; (ii) sviluppare appropriati descrittori per i NM, cioè modi di rappresentare le

caratteristiche fisico-chimiche e la struttura dei NM in modo da poterli classificare opportunamente; (iii) studiare le interazioni tra NP e i sistemi biologici; (iv) implementare i modelli QSAR e/o crearne di nuovi. Il basso stato di conoscenze comporta che la maggior parte degli studi di RA viene condotta attraverso stime qualitative di rischio, che consentono di avere un approccio alternativo per poter supportare decisioni a breve termine. Questi studi si possono raggruppare in quattro diversi approcci: Approximate RA (approssimazione di pericolo, esposizione e rischio; ranking delle priorità di ricerca sul RA e di azioni ispirate al principio di precauzione); Alberi decisionali; Matrici di precauzione; control banding.

Gli **studi “approximate”** non hanno la pretesa di giungere a risultati conclusivi ma delineano alcune importanti indicazioni (Hansen et al., 2012) e sono un punto di partenza per valutazioni più complete. Inoltre, consentono di valutare i benefici e i potenziali rischi di un'innovazione, di fornire supporto ai decisori e alle aziende stesse ai fini di minimizzare il rischio e migliorare la comunicazione nell'intera filiera. Per far questo è necessaria l'integrazione con altri quadri di riferimento⁵ e strategie (Davis, 2007) o altri criteri, quali le valutazioni economiche, il consenso del consumatore, lo spirito di intraprendere innovazioni per essere più competitivi o altre ricadute sul mercato. In Tabella 1 viene riportato uno schema dei principali studi sui nanomateriali che utilizzano un approccio di Approximate RA.

Approcci di letteratura	Tipo di applicazione
XL Insurance Database Methodology	Valutazione del rischio, in linea con una metodologia utilizzata dalle agenzie di assicurazione avente un database e un algoritmo che consentono di calcolare il rischio relativo, includendo le operazioni normali e i possibili incidenti (Robichaud et al., 2005)
Expert judgement	Valutazione del rischio secondo pareri di esperti per colmare i gap di conoscenza, strutturare il problema, identificare le variabili chiave, stimare parametri e modelli (Kandlikar et al., 2007)
Metodo del peso dell'evidenza "Weight Of Evidence" –	Assieme alla valutazione di esperti porta a classificare e fare una gerarchia di quattro NM in virtù delle proprietà fisico-chimiche e degli effetti tossicologici (Zuin et al., 2011)
Categorizzazione dei NM	Basandosi sul posizionamento della struttura a scala nanometrica vengono individuate tre categorie di NM: materiali nanostrutturati nel bulk, materiali che hanno nanostruttura nella superficie e materiali che contengono NP (Hansen et al., 2007)
Classificazione e prioritizzazione della pericolosità	Sistema di supporto decisionale per classificare i NM in differenti categorie di rischio al fine di poter operare una gestione del rischio (RM) (Tervonen et al., 2009)
Prioritizzazione dei campi di ricerca per il rischio	Definizione di framework per correlare la ricerca alle esigenze dei diversi stakeholder (produttori, regolatori, consumatori e altre tipologie) e quindi per meglio focalizzare le linee di ricerca stessa che possa essere utile per i gruppi di stakeholder coinvolti (Linkov et al., 2011)

TABELLA 1 Studi che usano un Approximate RA

Gli **alberi decisionali** sono basati su studi di letteratura di valutazione di pericolo ed esposizione e su dati dei relativi materiali in forma non-nanometrica attraverso cui gli esperti possono identificare relazioni tra le proprietà fisico-chimiche e il potenziale di pericolo ed esposizione e formulano algoritmi sotto forma di alberi decisionali o matrici o parametri (Som et al., 2013; Groso et al., 2010).

La **griglia di precauzione per i nanomateriali** è stata elaborata dal Swiss Federal Office for Public Health (FOPH) and for the Environment (FOEN) ed è uno strumento destinato all'industria e all'artigianato. Pubblicata nel 2008, e rielaborata a Novembre 2013 (sito web⁶ dell'Ufficio federale della sanità pubblica – UFSP), costituisce un metodo per valutare i rischi nanospecifici per la salute e l'ambiente. Questa consente di valutare in modo strutturato il «fabbisogno di precauzione nanospecifico» dei NM di sintesi, aiutando a identificare le applicazioni che possono implicare

rischi e l'adozione di misure a tutela della salute e dell'ambiente. Inoltre, aiuta a garantire la sicurezza nello sviluppo di nuovi prodotti, consentendo di eseguire una prima valutazione del rischio in base alle conoscenze attuali e indicando quando sono necessari accertamenti supplementari.

Infine gli strumenti **control banding** (CB), che nascono per esigenza delle industrie farmaceutiche di gestire in maniera operativa il rischio anche in presenza di incertezze o mancanza di dati (Zalk e Nelson,

2008), si prefiggono di identificare i valori limite di esposizione occupazionale (OEL) soprattutto per le sostanze chimiche di maggiore interesse per giungere ad una valutazione qualitativa di rischio e procedere con una strategia di gestione e controllo dello stesso (NIOSH, 2009). Questo approccio rappresenta una soluzione alla gestione della valutazione del rischio nel campo dei NM, offrendo una soluzione semplificata per effettuare una valutazione qualitativa di primo livello (1° tier) per i lavoratori; nel caso in cui venga rilevata un'esposizione alta occorrerà passare ad analisi di maggior dettaglio basata su modelli matematici (alto livello). In Tabella 2 sono riportati gli strumenti di CB per i nanomateriali secondo la review fornita da Brouwer (2012).

Dall'analisi emerge che al momento mancano metodi di misurazione condivisi per i NM. Inoltre non c'è omogeneità nei test sperimentali, quindi i dati tossicologici non sono definitivi e diventa difficile determinare limiti e modelli di esposizione. I risultati degli studi condotti sulla nanotossicologia rispecchiano la

Software di CB	Caratteristiche
NanoTool	Usato per la gestione del rischio negli ambienti della ricerca, consta di fogli excel scaricabili dal web (www.controlbanding.net) utilizzando alcuni modelli elaborati Zalk (2009)
ANSES	Sviluppato in Francia prevalentemente per il rischio occupazionale (Ostiguy, 2010)
Stoffenmanager Nano	Modulo riferito ai NM per la valutazione del rischio occupazionale, del software Stoffenmanager, utilizzato per la valutazione dell'esposizione dei lavoratori associata a inalazione di sostanza per registrazioni REACH (van Duurer-Stuurman et al., 2012)
Nanosafar	Strumento per la valutazione del rischio occupazionale.
Guidance on Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts	Voluta da diversi attori quali aziende e dipendenti, vi è un piano per implementare pratiche di sicurezza per i lavoratori. Giunge alla formulazione di una matrice per determinare il livello di controllo (Cornelissen et al., 2011)

TABELLA 2 Gli strumenti di control banding per i nanomateriali secondo la review fornita da Brouwer (2012)

varietà di comportamento dei NM, che è influenzato dalle proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle (NP), e mettono in evidenza la variabilità di reattività e destino, con ricadute su esposizione ed effetti (Oberdoster et al., 2005). Si aggiunge a questo che ad oggi sono ancora poco chiari i meccanismi con cui avvengono queste interazioni. Tutta questa incertezza sulla tossicità dei NP e NM spiega quindi perché in letteratura esistono pochissimi studi completi di RA, mentre c'è un'elevata attenzione a strumenti qualitativi per la determinazione del rischio.

Applicazione del LCA ai NM: stato dell'arte e problematiche

Si inizia a parlare di applicazioni LCA a NM da un punto di vista tecnico-scientifico nel 2006, al "Workshop on Nanotechnology and Life Cycle Assessment, Washington, DC, 2-3 October 2006, coorganized by the EC and the Woodrow Wilson Center" che ha riunito esperti internazionali sia di LCA che di nanotecnologie. In questo convegno si prende atto che il LCA, in quanto strumento di valutazione multidisciplinare e olistico, è utile per analizzare, valutare, comprendere e gestire gli impatti delle nanotecnologie sull'ambiente e sulla salute, preparandoci e migliorando l'ingresso di queste tecnologie nel mercato. Questo approccio è utile anche per confrontare le prestazioni ambientali di queste tecnologie emergenti con quelle delle tecnologie tradizionali (Kloepffer et al., 2007).

Nella definizione dello stato dell'ar-

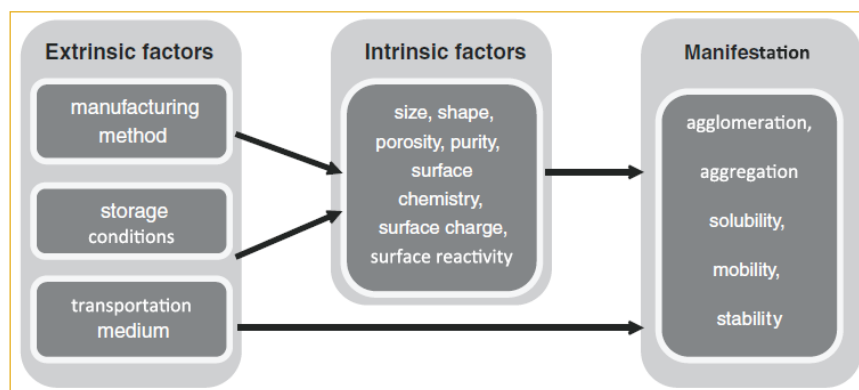


FIGURA 1 Relazioni tra proprietà intrinseche dei NM e fattori estrinseci, che contribuiscono al comportamento dei NM (Gavankar et al., 2012)

te su LCA e nanomateriali si è deciso di privilegiare l'analisi delle *review* di letteratura di casi studio più significative ed esaustive.

Fra queste, lo studio di Meyer e colleghi (2009), punta ad una migliore comprensione di come la produzione e l'inserimento di NM in prodotti di consumo può contribuire ai potenziali impatti ambientali quali l'effetto serra e il consumo energetico. Dapprima viene analizzato il ciclo di vita di un NM e/o di una nanotecnologia, mettendo in evidenza gli aspetti che rivestono un ruolo fondamentale nella definizione del sistema e degli impatti. Successivamente gli autori analizzano casi di letteratura di studi di LCA "cradle to gate", dunque fermandosi alla produzione per insufficienza di dati e studi che comprendano l'intero ciclo di vita. Hanno così identificato i principali materiali utilizzati e commercializzati e, sulla base di una loro classificazione, hanno analizzato i *trend* di impatti potenziali (per effetto serra e consumo energetico).

La *review* condotta da Gavankar

(Gavankar et al., 2012) effettua non solo il tentativo di valutare gli studi di LCA presenti in letteratura ma anche di individuare una possibile relazione tra le caratteristiche dei NM analizzati e gli studi di LCA condotti (Figura 1), concludendo che al momento i DB non sono popolati dei dati necessari, ma che bisogna condurre almeno analisi di screening. Viene inoltre riportato il concetto di scalabilità, ovvero di assunzione che un NM si comporti come il suo omologo in scala non-nanometrica se ha dimensioni >30 nm, e questo in virtù di studi sperimentali (50 casi studio) che comprovano tale assunzione (Auffan et al., 2009).

Anche gli autori di questo articolo hanno condotto una *review* strutturata di studi di applicazione di LCA a NM, di cui si illustrano brevemente i risultati. In particolare dodici articoli sono stati analizzati in dettaglio (Bauer et al., 2008; Grubb e Bakshi, 2010; Healy et al., 2008; Joshi S, 2008; Khanna et al., 2008; Krishnan et al., 2008; Meyer et al. 2011; Roes et al., 2007; Sengul e Theis, 2008; Van der Meulen e Alsema, 2011; Von Gleich

et al., 2007; Walser et al., 2011) con lo scopo di comprendere meglio le problematiche, le aree di criticità e le eventuali direzioni da seguire (Gallo, 2011). Gli studi sono stati analizzati secondo un approccio LCA, mettendo in evidenza le caratteristiche per ciascuna fase del metodo. Nella definizione del campo di applicazione si evidenzia che l'unità funzionale viene riferita prevalentemente alla massa e, solo in alcuni casi, al prodotto completo e che, per i confini del sistema, la maggior parte degli studi si ferma alla fase di produzione. La fase di uso, se considerata, viene presentata per mezzo di ipotesi o scenari, con l'eccezione di uno studio (Van der Meulen e Alsema, 2011), che include dati primari per questa fase. Il fine vita dei nuovi prodotti viene considerato in maniera molto marginale o, molto più spesso, considerato escluso dai confini del sistema. Per quanto riguarda la fase d'inventario emerge che i dati utilizzati sono prevalentemente di letteratura e che i dati riguardanti la produzione dei nanomateriali sono quasi sempre coperti da riservatezza. Nella fase di valutazione si rivela invece che le categorie d'impatto sempre considerate sono quelle che considerano i fabbisogni energetici e la carbon footprint. Metà degli studi considera categorie "tradizionali" di riduzione di risorse, eutrofizzazione e acidificazione, estrazione di minerali, impoverimento dello strato di ozono, patologie respiratorie causate da composti organici e inorganici, formazione di smog fotochimico. Mentre le categorie di tossicità ed ecotossicità sono quasi sempre escluse dall'analisi, perché

gli autori degli studi ritengono non ci siano sufficienti dati su effetti per la salute umana, standard per i test di tossicità e fattori di caratterizzazione specifici per i NM. Infine vista l'incertezza sui dati vengono spesso effettuate analisi di sensibilità.

Da questa *review* si evidenzia che i casi studio di LCA applicata a NM generalmente hanno come obiettivo il confronto tra tecnologie e/o prodotti. Spesso si tratta di LCA semplificata: per flussi (es. bilancio energetico), categorie di impatto (es. carbon footprint), step del ciclo di vita (prevalentemente produzione). Vengono segnalate difficoltà nell'utilizzo dei dati pubblicati di LCA per: aggregazione di dati, mancata considerazione dei rilasci in fase di produzione, scarsa conoscenza sui trattamenti di fine vita; mancanza dei fattori di caratterizzazione per le categorie di tossicità. Inoltre in alcuni studi ci si interroga sulla validità della scelta di supplire ai dati mancanti sui NM utilizzando le conoscenze sui loro rispettivi composti chimici.

Seppur con questi limiti e incertezza dei risultati, gli studi di LCA hanno il valore aggiunto di fornire la prospettiva di ciclo di vita e dunque di mettere in luce problematiche che altrimenti non verrebbero considerate, quando si valuta la fattibilità tecnica di nuove tecnologie.

Casi studio di applicazione di LCA e RA ai NM

In questo paragrafo si focalizza l'attenzione sul settore di applicazione di LCA e RA ai NM. L'OECD sta conducendo un importante lavoro

sulla sostenibilità dei NM attraverso il gruppo di lavoro SG9 del WPMN (Environmentally Sustainable Use of Manufactured Nanomaterials) entro il Working Party for Manufactures Nanomaterials). SG9 ha svolto un Workshop "Environmentally sustainable use of manufactured nanomaterials" a Roma nel 2011 (OECD n. 39, 2013), che conferma la necessità di un approccio LCT, con LCA come strumento di applicazione, e promuove l'utilizzo combinato con il RA, su cui sono presenti in letteratura articoli *peer reviewed*. Nella maggior parte dei casi si tratta di elaborazioni concettuali e metodologiche, ma pochissime sono le applicazioni a casi studio:

- Partendo dai concetti di valutazione relativa dell'LCA ed assoluta del RA, Grieger e colleghi (Grieger et al., 2012) propongono un'analisi combinata LCA e RA per un ipotetico nanoprodotta, da cui si evincono le differenze del concetto di ciclo di vita come concepite in RA e LCA: in LCA il ciclo di vita sono gli step correlati al prodotto nel sistema tecnologico analizzato e in base all'unità funzionale; nel RA il ciclo di vita si riferisca al destino di una singola sostanza chimica che viene emessa ad un certo tempo in certo sito e il risultato è un valore assoluto.
- Un altro approccio concettuale di utilizzo combinato di LCA e RA è fornito dallo studio di Sweet e Strohm (Sweet e Strohm, 2006) in cui si cerca un approccio proattivo che promuova lo sviluppo di nuove tecnologie piuttosto che ritardarle a causa del principio di precauzione. Siccome sui NM



la mancanza di dati e conoscenze potrebbe rallentare la crescita, viene suggerito dagli autori di investire in ricerca per lo sviluppo di strumenti di valutazione proattivi. La primaria necessità evidenziata è la disponibilità di dati sia qualitativi che quantitativi per condurre le analisi. Fornitori di tali dati dovrebbero essere i produttori, le istituzioni, le università e la comunità scientifica, e tutti gli attori portatori di interesse coinvolti nel ciclo di vita.

- Un utilizzo combinato del RA condotto secondo “opinione di esperti” e LCA, in quanto si segue il ciclo di vita dei prodotti, è fornita da Wardak e colleghi (Wardak et al., 2008). Gli scenari da analizzare sono descritti secondo approccio LCA mentre le principali cause di rischio, dette “risk triggers”, da attribuire ai NM sono descritte, per le varie fasi del ciclo di vita sottoposto ad analisi, da esperti in termini di accadimento e intensità del rischio, proprietà che possono influenzare e/o determinare il rischio. La metodologia è applicata a un caso studio (deodorante) e si pone lo scopo di comparare i diversi nanoprodotto secondo i fattori di cause di rischio, scenari, lacune di conoscenza e di regolamentazione; questo studio prende in considerazione i primi due fattori e si ripropone di approfondirli. Una delle conclusioni preliminari è che anche l’incapacità da parte di esperti di esprimere giudizio su scenari e cause di rischio è indicativa, in quanto fornisce indicazioni su linee di ricerca prioritarie.

- Per superare le incertezze legate alle scarse conoscenze sui NM, si propone di applicare l’approccio del ciclo di vita combinato con informazioni su tossicità ed esposizione dei NM (Som et al., 2010). Al fine di poter integrare i dati di rischio nel LCA, occorre che si presti particolare attenzione ad alcuni aspetti e vengano previste alcune modifiche del metodo stesso: attenzione alla differente terminologia (ad es. concetto di ciclo di vita); identificazione dei flussi di rilascio dei NM nelle varie fasi del ciclo di vita e della loro tipologia (se in forma libera, aggregata o agglomerata); distinzione tra esposizione ambientale ed occupazionale; attenzione ad eventuali contaminazioni soprattutto durante la fase di uso (contaminazioni con fonti “naturali” di NM); rafforzamento della valutazione nella fase di design, specificando se i NM vengono prodotti secondo le regole della “chimica verde” e se ci sono sostanze che, assolvendo alla stessa funzione, possono sostituire i NM nello specifico prodotto in analisi arrecando maggiori benefici.
- Un approccio di utilizzo combinato, denominato Nano LCRA (Life Cycle Risk Assessment), è stato elaborato da Shatkin e colleghi (Shatkin et al., 2008). Prevede dieci fasi dalla descrizione del ciclo di vita del prodotto (caratterizzazione potenziale pericolo, esposizione, ciclo di vita ecc.) fino allo sviluppo di strategie di mitigazione e gestione del rischio.

- Altro approccio è quello del Comprehensive Risk Assessment (CEA) proposto da Davis (Davis, 2007) che combina la valutazione di impatti ambientali, effettuata tramite il LCA, con la valutazione dell’esposizione e l’inclusione degli effetti tossicologici, effettuata tramite RA. In tale approccio si parte da una valutazione basata su LCA per caratterizzare i potenziali impatti dei NM, poi si identificano i contaminanti primari e secondari che risultano di interesse in quanto rientrano nelle vie di esposizione analizzate. Il processo termina con la valutazione degli effetti sulla salute umana e sull’ecosistema.

L’analisi mostra come la mancanza di dati renda difficoltosa l’applicazione di questi approcci e quadri di riferimento, ma sicuramente in futuro, disponendo di maggiori dati di processo, di caratterizzazione dei NM e di esposizione ed effetto degli stessi, tali approcci si riveleranno utili per le valutazioni non solo dei benefici ma anche delle conseguenze dell’uso dei NM.

In questo stato di conoscenza, di incertezze e di mancanza di dati, modelli e strategie, l’ENEA, prendendo atto della necessità di un comune quadro di riferimento e partendo dalle procedure che regolano le due metodologie di LCA e RA, ha elaborato una procedura di utilizzo combinato di LCA e RA. Il passo successivo è stato l’applicazione ad un caso studio nell’ambito di una collaborazione entro un progetto europeo e l’interpretazione dei risultati conseguiti, oggetto di pubblicazione (Barberio et al., 2014).

Discussione e conclusioni

Le nanotecnologie hanno interessanti applicazioni e vantaggiosi utilizzi, ma possono causare impatti indesiderati per la salute e l'ambiente. Lo stato dell'arte ha evidenziato la necessità di reperire maggiori informazioni sui NM per condurre appropriate valutazioni sui rischi di tali tecnologie. In particolare si osservano i seguenti aspetti:

- L'importanza di analizzare l'intero ciclo di vita e non solo la fase della produzione in quanto durante il fine vita dei prodotti vi è un forte potenziale di rilascio di NP e NM dai sistemi di trattamento (depuratori, inceneritori e discariche) in ambiente (Muller e Nowack, 2008).
- La necessità di dati consistenti che consentirebbero una migliore comprensione delle criticità. In particolare è importante nella stesura dell'inventario documentare anche il potenziale rilascio di nanoparticelle in fase di produzione. È determinante quindi una interazione più stretta con le aziende per reperire dati robusti ed accurati
- La necessità di definire metriche appropriate (ad esempio: superficie, numero di concentrazione ecc.), per migliorare il collegamento tra l'esposizione e gli effetti e facilitare l'esecuzione del RA e di LCA dei NM.
- L'importanza di includere categorie d'impatto relative alla tossicità ed ecotossicità, elaborando opportuni fattori di caratterizzazione. Nel metodo USETOX, che analizza le tossicità

delle sostanze, si sta cercando di inserire la parte relativa ai fattori di caratterizzazione per alcuni NM (Salieri et al., 2013).

- La necessità di svolgere analisi di scala. Può accadere che la valutazione degli impatti dei NM sia una parte trascurabile rispetto all'unità funzionale scelta per lo studio di LCA. Ciò nonostante, se si effettua una valutazione su un mercato che includa quantità significative di prodotto, gli impatti potrebbero risultare significativi (Dhingra, 2010).
- Gli impatti relativi a esposizione occupazionale non sono presenti attualmente nel LCA, ma è stato avviato un filone di ricerca per includere questo aspetto, grazie anche a un utilizzo combinato con il RA occupazionale.
- Gli aspetti socio-economici sono rilevanti soprattutto nella fase di sviluppo di una tecnologia emergente.
- La necessità di determinare appropriate procedure per la valutazione del pericolo per la salute umana e l'ambiente e per la stima del rischio per i NM, che comporta anche la necessità di standardizzare i test di tossicità ed ecotossicità (in vivo e vitro) per i NM. Alcuni tentativi esistono già come quello promosso dall'OECD⁷, ma non sono ancora esaustivi.
- La necessità di definire quelle che sono le vie di esposizione ai NM (dermatologica, inalatoria,...) e i comparti ambientali di diffusione.

Lo stato dell'arte ha inoltre evidenziato che l'utilizzo combinato delle metodologie di LCA e RA ne-

gli studi di letteratura può avvenire con approccio "LC-based RA", in cui viene condotto un RA con prospettiva di ciclo di vita, ovvero il RA è sviluppato sulle varie fasi del ciclo di vita della sostanza; o con approcci "RA-complemented LCA" in cui il LCA è completato da RA qualitativi/quantitativi in specifiche fasi del ciclo del prodotto. Le metodologie hanno differenti confini del sistema e mancano di un comune oggetto di studio (unità funzionale in LCA e quantità di sostanza in RA) e pertanto per ragioni metodologiche sono di difficile integrazione; inoltre hanno differenti caratteristiche, necessitano di differenti set di dati e possono portare a risultati contrastanti. Alcuni dei principali suggerimenti per usi combinati sono simili a quelli usati per le sostanze chimiche (Grieger et al., 2012) e sono: di tener conto di approccio ciclo di vita nel RA e di fare RA per ogni fase del ciclo di vita inserendo ove possibile i risultati nell'LCIA; di elaborare scenari attraverso la consultazione di esperti; di usare stessa terminologia. A parte i suggerimenti e alcune raccomandazioni, la maggior parte degli studi scientifici non riporta esempi di applicazione e casi studio che invece si possono rinvenire come esempi sporadici in alcune strategie individuali sviluppate a livello di Stato (US-EPA, 2009) o di centro di ricerca (Davis, 2007; Barberio et al., 2014). ●

Grazia Barberio
 ENEA, Unità Tecnica Tecnologie Ambientali
 Simona Scalbi, Patrizia Buttol, Paolo Masoni
 ENEA, Unità Tecnica Modelli, Metodi e Tecnologie per
 le Valutazioni Ambientali
 Serena Righi
 CIRSA - Università di Bologna

- [1] Auffan M, Rose J, Bottero J-Y, Lowry GV, Jolivet J-P, Wiesner MR. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nano* 4 (10):634–641. 2009
- [2] Barberio G, Scalbi S., Buttol P, Masoni P. e Righi S. Combining Life Cycle Assessment and qualitative Risk Assessment: the case study of alumina nanofluid production. *Science of the Total Environment* 496 (2014) 122–131
- [3] Bauer C, J. Buchgeister a, R. Hischer b, W.R. Poganietz a, L. Schebek a, J. Warsen, Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology, *Journal of Cleaner Production* 16, 910-926. 2008
- [4] Brouwer DH. Control Banding Approaches for Nanomaterials. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 56, No. 5, pp. 506–514, 2012
- [5] Cornelissen R, Jongeneelen, F, van Broekhuizen F. Guidance working safely with nanomaterials and products, the guide for employers and employees. Document 1113. Amsterdam, The Netherlands: IVAM. 2011
- [6] Davis, J. M. How to assess the risks of nanotechnology: Learning from past experience. *J. Nanosci. Nanotechnol*, 7, 402–409. 2007
- [7] Dhingra R, Naidu S, Upreti G and Sawhney R. Sustainable Nanotechnology: Through Green Methods and Life-Cycle Thinking. *Sustainability*. 2, 3323-3338. 2010
- [8] Finnveden G., Hauschild M.Z., Ekvall T., Guinée J., Heijungs R., Hellweg S., Koehler A., Pennington D., Suh S. Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, vol 91, pp 1–21. 2009
- [9] Gallo L. Valutazione ambientale per i nanomateriali e le nanotecnologie: Aspetti metodologici. LCA di nanocristalli quantum-dot. Tesi di laurea di ingegneria ambientale, Università degli Studi di Bologna. 2011
- [10] Gavankar S, Sangwon S, Keller A. Life cycle assessment at nanoscale: review and raccomandations. *Int. J. of Life Cycle Assessment*, Vol. 17, pp. 295-303. 2012
- [11] Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9216–9222. 2009
- [12] Grieger KD, Laurent A, Miseljic M, Christensen F, Baun A, Olsen SI. Analysis of current research addressing complementary use of life-cycle assessment and risk assessment for engineered nanomaterials: have lessons been learned from previous experience with chemicals? *J Nanopart Res*, 14:958. 2012
- [13] Groso, A.; Petri-Fink, A.; Magrez, A.; Riediker, M.; Meyer, T. Management of nanomaterials safety in research environment. Part. *Fibre Toxicol*, 7, No. 40. 2010
- [14] Grubb GF, Bakshi BR. Life Cycle of Titanium Dioxide Nanoparticle Production Impact of Emissions and Use of Resources. *Journal of Industrial Ecology*, vol. 15 n. 1, 81 – 95. 2010
- [15] Hansen S. F.; Baun, A. When enough is enough. *Nat. Nanotechnol.*, 7, 409–411. 2012
- [16] Hansen SF, Larsen BH, Olsen SI, Baun A, "Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials", *Nanotoxicology*, 1-8, 2007
- [17] Healy ML, Dahliben LJ, Isaacs JA. Environmental assessment of single-walled carbon nanotube processes. *J Ind Ecol* 12(3):376–393. 2008
- [18] Hristozov, D. R.; Gottardo, S.; Critto, A.; Marcomini, A. Risk assessment of engineered nanomaterials: A review of available data and approaches from a regulatory perspective. *Nanotoxicology*, 6(8): 880-898. 2012
- [19] Joshi S. Can Nanotechnology Improve the Sustainability of Biobased Products? The Case of Layered Silicate Biopolymer Nanocomposites. *Journal of Industrial Ecology*, Volume 12, n. 3, 474 – 489. 2008
- [20] Kandlikar M, Ramachandran G, Maynard A, Murdock B, Toscano WA. Health risk assessment for nanoparticles: A case for using expert judgment. *J Nanopart Res* 9:137–156. 2007
- [21] Khanna Vikas, Bhavik R. Bakshi, and L. James Lee, Carbon Nanofiber Production Life Cycle Energy Consumption and Environmental Impact, *Journal of Industrial Ecology*, Volume 12, n. 3, 394 – 410. 2008.
- [22] Klöpffer W., Curran M. A., Frankl P., Heijungs R., Olsen S. I. Nanotechnology and Life Cycle Assessment. Synthesis of Results Obtained at a Workshop Washington, DC 2–3 October 2006. European Commission, DG Research, Unit "Nano- and Converging Science and Technologies". Published jointly with the Woodrow Wilson International Center for Scholars. 2007.
- [23] Krishnan N, Boyd S, Somani A, Raoux S, Clark D, Dornfeld D. A Hybrid Life Cycle Inventory of Nano-Scale Semiconductor Manufacturing. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3069–3075. 2008.
- [24] Linkov I, Bates ME, Canis LJ, Seager TP and Kaisler JM. A decision-directed approach for prioritizing research into the impact of NM on the environment and human health. *Nature Nanotechnology*, 1-4. 2011.
- [25] Meyer D, Curran, Gonzalez. An Examination of Existing Data for the Industrial Manufacture and Use of Nanocomponents and Their Role in the Life Cycle Impact of Nanoproducts. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 43, N. 5, 1256 – 1263. 2009
- [26] Meyer DE., MA Curran, MA. Gonzalez. An examination of silver nanoparticles in socks using screening-level life cycle assessment. *J Nanopart Res* 13:147–156. 2011
- [27] Mueller, N. C.; Nowack, B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4447–4453. 2008
- [28] Mulder K., Ferrer D., van Lente H. What is Sustainable Technology? Perceptions, Paradoxes and Possibilities. Greeleaf Publishing: Sheffield, UK. 2011
- [29] NIOSH, Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Publication No.125. 2009
- [30] Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 2, 8–43. 2005
- [31] O'Brien, N. and E. Cummins. Recent developments in nanotechnology and risk assessment strategies for addressing public and environmental health concerns. *Hum Ecol Risk Assess* 14(3): 568 - 592. 2008
- [32] Ostiguy C, Riediker M, Troisfontaines P. Development of a specific control banding tool for nanomaterials. ANSES. French agency for food, environmental and occupational health and safety. Request no.2008-SA-0407. 2010
- [33] Puzyn Tomasz, Leszczynska Danuta, and Jerzy Leszczynski. Toward the Development of "Nano-QSARs": Advances and Challenges. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. No. 22, 2494–2509. 2009
- [34] Robichaud CO, Tanzil D, Weilenmann U, Wiesner MR. Relative risk analysis of several manufactured nanomaterials: An insurance industry context. *Environ Sci Technol* 39(22): 8985–8994. 2005
- [35] Roes AL, Marsili, Nieuwlaar, Patel, Environmental and Cost Assessment of a Polypropylene Nanocomposite, *J Polym Environ*. 15:212–226. 2007
- [36] Saliari B., Olsen SI., Righi S. How to calculate the characterisation factor for nanoparticle? A case study on n-TiO₂. Eds. Reale F., Scalbi S. Life Cycle Assessment e ottimizzazione ambientale: esempi applicativi e sviluppi metodologici. VII Convegno della Rete Italiana LCA. 27-28 June 2013, pp 330-335. ISBN: 978-88-8286-292-3. ROMA: ENEA. 2013

bibliografia

- [37] Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks (SCENIHR). Risk assessment of products of nanotechnologies. European Commission. Health & Consumer Protection DG. Risk assessment. Brussels: Directorate C: Public Health and Risk Assessment, Unit C7. 2009
- [38] Sengul, H.; Theis, T.L.; Ghosh, S. Toward sustainable nanoproducts: An overview of nanomanufacturing methods. *J. Ind. Ecol.* 12, 329-359. 2008
- [39] Shatkin, J.A. *Nanotechnology: Health and Environmental Risks*; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, p. 167. 2008
- [40] Som C, Berges M, Chaudry Q, Dusinska M, Fernandes TT, Olsen SI, Nowack B. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology* 269, 160–169. 2010
- [41] Som C, Nowack B, Krug HF and Wick P. Toward the development of decision supporting tools that can be used for safe production and use of nanomaterials, *Accounts of chemical research*, vol46, n.3, 863-872. 2013
- [42] Sweet L and Strohm B. Nanotechnology—Life-Cycle Risk Management. *Human and Ecological Risk Assessment*, 12: 528–551. 2006.
- [43] Technical guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part I, II, III and IV. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 2003
- [44] Tervonen T, Linkov I, Figueir JR, Steevens J, Chappell M, Merad M. Risk-based classification system of nanomaterials. *J. Nanopart. Res.* 11, 757–766. 2009
- [45] van der Meulen R, Alsema. Life-cycle greenhouse gas effects of introducing nanocrystalline materials in thin-film silicon solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19:453–463. 2011
- [46] US-EPA (Environmental Protection Agency), Report [402-R-09-002], January 2009
- [47] van Duuren-Stuurman, B.; Vink, S. R.; Verbist, K. J. M.; Heussen, H. G. A.; Brouwer, D. H.; Kroese, D. E. D.; Van Niftrik, M. F. J.; Tielemans, E.; Fransman, W. *Stoffenmanager Nano Version 1.0: A web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects.* *Ann. Occup. Hyg.* 56, 525–541. 2012
- [48] von Gleich A, Michael Steinfeldt, Ulrich Petschow. A suggested three-tiered approach to assessing the implications of nanotechnology and influencing its development. *Journal of Cleaner Production* 16 899-909. 2008
- [49] Walser T, Demou E, Lang DJ and Hellweg S. Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4570–4578. 2011
- [50] Wardak A, Gorman ME, Swami N. and Deshpande S. Identification of Risks in the Life Cycle of Nanotechnology-Based Products. *Journal of Industrial Ecology* pp435-448. 2008
- [51] Zalk DM, Nelson DI. History and evolution of control banding: a review. *J Occup Environ Hyg*; 5: 330–46. 2008
- [52] Zamagni A., Buonamici R., Buttol P., Porta P.L., Masoni P. Main R&D lines to improve reliability, significance and usability of standardised LCA. 2008. Technical report available at www.calcasproject.net
- [53] Zuin, S.; Micheletti, C.; Critto, A.; Pojana, G.; Johnston, H.; Stone, V. Weight of evidence approach for the relative hazard ranking of nanomaterials. *Nanotoxicology* 5,445–458. 2011

note

1. Review of Environmental Legislation for the Regulatory Control of Nanomaterials , September 2011; Second Regulatory Review on Nanomaterials, October 2012
2. Raccomandazione della Commissione Europea del 18/10/2011
3. Regolamento (CE) n. 1907/2006 su registrazione, valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche
4. Chemical Safety Database Searcher -CSDS, Stanford Chemical Safety Database - SCSD; Hazardous Substances Data Bank - HSDB; Chemical Carcinogenesis Research Information System – CCRIS; NAPIRAhub open science
5. International Risk Governance Council. White paper No. 2: nanotechnology risk governance. http://www.irgc.org/IMG/pdf/PB_nanoFINAL2_2_.pdf (accessed 2011 December)
6. <http://www.bag.admin.ch/nanotechnologie/12171/12174/index.html?lang=en>
7. Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomateria, July 2009