



I SILOSSANI CICLICI NEI COSMETICI: SCENARI NORMATIVI E RISPOSTE ANALITICHE

Il contributo esamina l'evoluzione normativa e le criticità analitiche dei silossani ciclici (D4, D5, D6) nei cosmetici, con focus su persistenza ambientale e bioaccumulo. Analizza il Regolamento (UE) 2024/1328, che estende il limite dello 0,1% ai prodotti leave-on, e propone un metodo HS-GC-FID con isotanno per evitare artefatti termici e garantire la conformità REACH.



I ciclosilossani, in particolare D4 (ottametilciclote-trasilossano), D5 (decametilciclopentasilossano) e D6 (dodecametilcicloesasilossano), sono ampiamente impiegati in numerosi prodotti: solventi nel lavaggio a secco di tessuti, pellame e pellicce, in medicinali veterinari, in dispositivi per il trattamento e la cura di cicatrici e ferite, per la cura della stomia, per uso professionale per la pulizia o il restauro di opere d'arte e oggetti d'antiquariato.

Sono, soprattutto, stati ampiamente impiegati nelle formulazioni cosmetiche come agenti veicolanti e modificatori sensoriali, grazie alla loro elevata volatilità e alla capacità di migliorare la distribuzione del prodotto sulla superficie cutanea, favorendo una rapida evaporazione e lasciando un film leggero e non untuoso.

La pericolosità ambientale dei silossani ciclici risiede in una combinazione unica di stabilità chimica e proprietà termodinamiche. Queste molecole sono caratterizzate da un'elevata lipofilia, il rapporto tra le concentrazioni di equilibrio di un sistema bifasico composto da *n*-ottanolo e acqua risulta piuttosto spostato verso il *n*-ottanolo (Log Kow compresi tra 5,1 (D4) e 5,8 (D6)). Tale caratteristica determina una spiccata affinità per i tessuti lipidici degli organismi acquatici e per le matrici solide ricche di carbonio organico; questo, unito ad una elevata distribuzione ambientale e al loro potenziale tossicologico, le fanno ritenere delle sostanze significativamente preoccupanti [1].

Una volta rilasciati attraverso l'uso dei prodotti per la cura personale, i silossani seguono percorsi differenti a seconda del comparto ambientale. Nei cosmetici "rinse off", destinati al risciacquo, come shampoo, bagnoschiuma e balsami, le sostanze silossaniche si concentrano nelle acque di scarico. Nei cosmetici "leave on", progettati per permane-



re sulla cute, come creme viso, lozioni e deodoranti, la maggior parte della frazione volatile migra nell'atmosfera, dove la degradazione avviene lentamente ed è mediata principalmente dai radicali ossidrilici ($\cdot\text{OH}$), consentendo il trasporto a lunga distanza [2].

La problematica dei silossani ciclici (cVMS) non è limitata alla contaminazione locale, ma assume rilevanza su scala globale a causa della loro elevata volatilità. Oltre il 90% dei cVMS utilizzati nei prodotti per la cura personale viene rilasciato direttamente nell'atmosfera durante o dopo l'uso. Una volta immessi nel comparto aereo, questi composti mostrano una resistenza alla degradazione ossidativa (principalmente mediata dai radicali idrossilici $\cdot\text{OH}$) con tempi di dimezzamento che variano dai quattro ai dieci giorni [2].

La considerevole stabilità atmosferica favorisce il trasporto a lungo raggio dei silossani. L'evidenza della loro presenza in regioni remote come l'Artico suggerisce che i cVMS seguano dinamiche di trasporto simili a quelle degli inquinanti organici persistenti (POP). In particolare, la letteratura scientifica discute la possibilità che anche per i silossani si verifichi il cosiddetto "grasshopper effect" (effetto cavalletta) o distillazione globale. Questo fenomeno, tipico di sostanze semi-volatili, prevede cicli ripetuti di evaporazione in regioni a clima temperato o caldo seguiti da trasporto atmosferico e successiva deposizione in regioni più fredde. Sebbene la loro altissima volatilità tenda a ripartirli preferenzialmente nella fase gassosa, studi su campioni di neve in Antartide [3] e monitoraggi presso l'Osservatorio Zeppelin nelle Svalbard [4] hanno rilevato concentrazioni misurabili, suggerendo che meccanismi di snow scavenging (trascinamento tramite neve) possano facilitarne la deposizione in ecosistemi incontaminati.

Considerato il loro ampio impiego nei prodotti cosmetici, l'aria indoor rappresenta il serbatoio principale di esposizione umana. Uno studio ha rilevato una concentrazione mediana di circa 2200 ng/m³ per la somma di D4, D5 e D6 in ambienti di vita interni [5]. In micro-ambienti specifici (come dormitori femminili), le concentrazioni di D5 possono raggiungere picchi di 37.000 ng/m³ [6].

Nell'aria outdoor i livelli sono strettamente correlati alla densità abitativa e al reddito medio pro capite;

quest'ultimo parametro, se elevato, si traduce in un maggiore volume di acquisto e in un utilizzo più sistematico di prodotti per la cura personale: a Zurigo, sono stati misurati valori di D5 tra 100 e 650 ng/m³ [7]; a Chicago, i livelli mediani outdoor sono stati rilevati intorno a 280 ng/m³, con una marcata variazione diurna, livelli 2,7 volte più alti di notte a causa della stabilità dello strato limite planetario [8]. In siti industriali, in prossimità di fabbriche chimiche in Cina, sono state rilevate concentrazioni elevate di D4 (fino a 139 pptv) e D5 (fino a 176 pptv) [9].

Le emissioni in atmosfera sono prodotte principalmente dalla volatilizzazione post-utilizzo dei prodotti cosmetici e dal trattamento dei rifiuti. L'impiego di dispositivi ad elevata temperatura, quali piastre e asciugacapelli, accelera drasticamente l'emissione in aria di cVMS, con fattori di emissione che variano da 110 a 1500 mg per persona [5]. Per i prodotti *rinse-off*, il principale vettore è rappresentato dalle acque reflue, si stima che circa il 10% dei silossani utilizzati raggiunga gli impianti di depurazione. Durante i processi di aerazione delle vasche, una frazione significativa volatilizza in atmosfera. Tuttavia misure sperimentali [10] hanno dimostrato che negli impianti di trattamento delle acque potabili e reflue, i silossani tendono a fuggire dalla fase acquosa per adsorbimento, accumulandosi massivamente nei fanghi di depurazione. Questa tendenza all'accumulo nei fanghi genera una problematica industriale secondaria di crescente rilevanza [11]: durante i processi di digestione anaerobica finalizzati alla produzione di biogas, la concentrazione media di cVMS è stata stimata intorno a 8 mg/m³, con una composizione dominata da D5 (circa l'89%). Nel biogas di discarica sono state rilevate concentrazioni di cVMS fino a 140 mg/m³, valori che superano ampiamente i limiti raccomandati dai produttori di motori, generalmente fissati intorno a 15 mg/m³. A causa della loro volatilità, i silossani presenti nel biogas, una volta sottoposti a combustione nei motori, vengono ossidati formando depositi abrasivi di biossido di silicio (SiO_2), responsabili di fenomeni di usura e danneggiamento delle turbine.

La persistenza dei silossani ciclici rappresenta un fattore critico su scala sistemica. In condizioni ambientali standard, tali composti non sono sog-

getti a idrolisi significativa né a processi di biodegradazione efficienti; di conseguenza, tendono a concentrarsi nei sedimenti fluviali e marini, dove possono divenire biodisponibili per la catena trofica. Questo comportamento favorisce fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione, con potenziali effetti sui livelli trofici superiori, inclusi predatori apicali e mammiferi marini. Evidenze sperimentali indicano che le concentrazioni di D5 e D6 possono incrementare i livelli trofici di organismi acquatici, quali pesci (ad esempio il *Oncorhynchus mykiss*) e crostacei (tra cui *Gammarus spp.*). Tuttavia, il grado effettivo di biomagnificazione rimane oggetto di dibattito scientifico, in considerazione della capacità di alcuni organismi di metabolizzare parzialmente tali composti. Nonostante ciò, diverse specie ittiche, tra cui la trota, sono state impiegate come bioindicatori in studi di monitoraggio ambientale [12].

La ricerca medica ha indagato l'esposizione umana, rilevando cVMS nel sangue e nel tessuto adiposo. Uno studio specifico ha utilizzato i cVMS come marcatori per monitorare l'integrità di impianti protesici a base di silicone, dimostrando che queste molecole possono circolare nel sistema ematico.

Quadro normativo

La risposta legislativa europea è stata fortemente influenzata dalle valutazioni dell'Agenzia Europea per le Sostanze Chimiche (ECHA) in merito alle proprietà di persistenza, bioaccumulabilità e tossicità dei cVMS. Il Regolamento (UE) 2018/35 ha introdotto le prime restrizioni, limitando la concentrazione di D4 e D5 nei prodotti wash-off (ad esempio shampoo e bagnoschiuma) allo 0,1% p/p. Tuttavia, come evidenziato nel successivo aggiornamento dell'allegato XVII del regolamento REACH (voce 70), tale misura è stata ritenuta insufficiente a coprire il rischio associato anche alle applicazioni *leave-on* e al composto D6.

Di conseguenza, il Regolamento (UE) 2024/1328 ha esteso il limite dello 0,1% p/p anche al dodecametilcicloesasilossano (D6). Il nuovo dispositivo normativo, quindi, estende le restrizioni all'immissione sul mercato e all'uso di tre silossani ciclici: D4, D5, D6). Tali sostanze sono state identificate dal Comitato degli Stati membri come sostanze estremamente preoccupanti: Il D4 è stato classi-

ficato come Persistente, Bioaccumulabile e Tossico (PBT), il D5 e D6 sono identificate come molto Persistenti e molto Bioaccumulabili (vPvB). La restrizione generale (voce 70) stabilisce che tutte e tre tali sostanze non possono essere immesse sul mercato come tali, come componenti di altre sostanze o in miscele in concentrazione $\geq 0,1\%$ in peso a partire dal 6 giugno 2026. Tuttavia, il legislatore ha previsto periodi di differimento differenziati in base al settore di applicazione e alle difficoltà tecniche di sostituzione. Il regolamento esenta specifici usi industriali e di laboratorio, a condizione che operino in contesti controllati: per la sintesi chimica nell'uso come monomeri per la produzione di polimeri di silicio o come intermedi per altre sostanze a base di silicio; come reagenti di laboratorio in attività di ricerca e sviluppo svolte in condizioni rigorosamente controllate. Sono, anche ammesse concentrazioni residue derivanti da polimeri di silicio in diverse applicazioni tecniche (es. sigillanti $\leq 1\%$, rivestimenti protettivi $\leq 0,3-0,5\%$, stampa 3D $\leq 1\%$). Il D5 è ammesso come solvente nel lavaggio a secco se utilizzato in sistemi chiusi dove il solvente viene integralmente riciclato o incenerito (Fig. 1).

Il Comitato per la Valutazione dei Rischi (RAC) ha stabilito che le emissioni totali di D4, D5 e D6 devono essere utilizzate come indice di rischio. Dato il loro carattere ampiamente dispersivo, in particolare nei cosmetici *leave-on*, la prescrizione mira a minimizzare il rilascio nei comparti acquatico e atmosferico durante l'intero ciclo di vita delle sostanze.

Il settore dei prodotti cosmetici non da risciacquo (*leave-on*) è identificato come la principale fonte di rilascio ambientale. Tuttavia, la Commissione riconosce che l'industria dovrà sostenere costi significativi per riformulare un numero elevato di prodotti

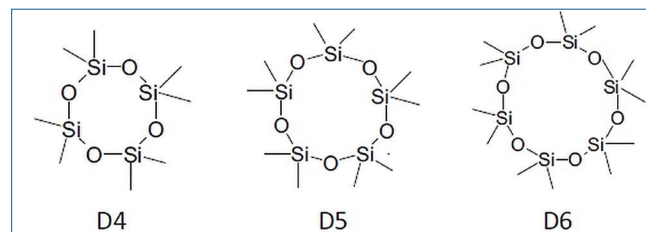


Fig. 1 - Formule di struttura di D4-ottametiltetrasilossano (CAS 556-67-2); D5-decametilciclopentasilossano (CAS 541-02-6); D6-dodecametilcicloesasilossano (CAS 540-97-6)



ogni anno. Sebbene il RAC preme per periodi transitori brevi per limitare l'accumulo ambientale, è stato concesso un differimento di tre anni (fino al 6 giugno 2027) per bilanciare la protezione ambientale con la sostenibilità socioeconomica.

I cVMS sono utilizzati nei dispositivi medici (MD) quali eccipienti grazie al loro effetto disperdente, nei dispositivi medico-diagnostici *in vitro* (IVD) quali antischiuma. L'impatto industriale per questi composti nel comparto medicale è mitigato da un differimento esteso a sette anni (6 giugno 2031). Il tempo prolungato risulta necessario per le complesse fasi di riprogettazione, che includono la ricerca di alternative, i processi di qualificazione e la nuova registrazione a norma dei regolamenti (UE) 2017/745 e 2017/746. Deroghe permanenti: l'immissione sul mercato di D5 e D6 rimane consentita per l'uso specifico in dispositivi per il trattamento di cicatrici/ferite e per la cura della stomia.

Al di fuori dell'Unione Europea, dopo la Brexit, il Regno Unito ha inizialmente recepito le restrizioni UE esistenti sui prodotti cosmetici da sciacquare (*rinse-off*); anche se l'Health and Safety Executive sta rivedendo la classificazione in base ad una propria valutazione del rischio soprattutto per i cosmetici non da risciacquo ed il Regolamento (UE) 2024/1328 risulta di fatto congelato.

Il Canada è stato tra i primi a valutare scientificamente queste sostanze, giungendo a conclusioni diverse dall'UE. Infatti, per il D5, dopo una revisione scientifica approfondita (2011), il governo canadese ha concluso che il D5 non costituisce un pericolo per l'ambiente e lo ha rimosso dall'elenco delle sostanze tossiche. Anche per il D6 è stato stabilito che non entra nell'ambiente in quantità tali da determinare effetti nocivi. Per quanto riguarda il D4, pur essendo monitorato, il Canada non ha imposto restrizioni sull'uso o sulla concentrazione nei prodotti, preferendo piani di prevenzione dell'inquinamento per i siti industriali che lo utilizzano [13].

L'approccio statunitense è focalizzato sulla valutazione del rischio basata sull'uso specifico sotto il TSCA (Toxic Substances Control Act). L'EPA ha recentemente pubblicato una bozza di valutazione del rischio indicando che il D4 potrebbe presentare un "rischio irragionevole" per i lavoratori in contesti industriali specifici (es. produzione di adesivi e vernici) e per i consumatori in alcuni usi limitati [14]. Il

D5 e D6 non sono attualmente soggetti a restrizioni commerciali simili a quelle europee.

Australia e Giappone seguono un modello basato sul rischio reale piuttosto che sul solo pericolo intrinseco. L'Australia, con una valutazione conclusa nel 2018, ha stabilito che i rischi diretti per la vita acquatica non sono significativi ai livelli attuali. Di conseguenza, non sono state proposte restrizioni normative [15]. In Giappone il D4 e il D6 sono classificati come "sostanze chimiche di monitoraggio" (monitoring chemicals) richiedendo la raccolta di ulteriori dati, ma senza limitazioni d'uso. Per il D5 non è stata raccomandata alcuna restrizione [16]. Questa notevole divergenza nell'approccio internazionale evidenzia che il dibattito globale sulla classificazione e sulle caratteristiche bioaccumulative dei silossani ciclici è ancora aperto e può essere soggetto ad ulteriori modifiche. Inoltre, l'attenzione delle autorità europee per i prodotti importati deve essere molto elevata, dal momento che potrebbero sussistere evidenti rischi di articoli e miscele non conformi, provenienti da paesi, che sono partner commerciali, nei quali la legislazione è completamente differente.

I metodi analitici

Date le premesse sia riguardanti il rischio ambientale che sanitario, e data la concreta possibilità di trovarsi di fronte a prodotti provenienti dall'estero con un contenuto non trascurabile di silossani ciclici, il controllo analitico della restrizione n. 70 dell'allegato XVII del REACH risulta quanto mai una sfida analitica di notevole importanza.

Dal punto di vista analitico, la determinazione dei cVMS in matrici cosmetiche è ostacolata dal rischio di artefatti strumentali [17]. È documentato che i metodi basati sull'iniezione diretta della matrice liquida in gascromatografia possano generare falsi positivi. In particolare, alle elevate temperature dell'iniettore, i polimeri siliconici (dimeticoni) possono subire fenomeni di degradazione termica (*back-biting*), con conseguente formazione di cicli volatili (D4-D6) non originariamente presenti nel campione.

L'analisi dei ciclosilossani in prodotti cosmetici è caratterizzata da criticità intrinseche legate alla complessità della matrice, che può interferire con la selettività del metodo e comprometterne la ro-

bustezza. Per superare tali limitazioni, la tecnica dello Spazio di Testa statico (HS) è stata proposta come standard di riferimento. Aspromonte *et al.* [18] hanno dimostrato l'efficacia dell'HS accoppiato alla vaporizzazione totale per la selezione degli analiti volatili, consentendo la protezione del sistema cromatografico da componenti non volatili e garantendo una rappresentazione più fedele della composizione reale del prodotto. In questo contesto, l'impiego della cromatografia gas accoppiata al campionamento in spazio di testa (HS-GC) con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) rappresenta un approccio particolarmente idoneo, in quanto consente l'isolamento selettivo della frazione volatile, minimizzando le interferenze di matrice e riducendo i problemi associati all'iniezione diretta della fase liquida. Sebbene in letteratura siano riportati diversi metodi HS-GC-FID per la determinazione di D4, D5 e D6, spesso l'attenzione è rivolta prevalentemente alla fase di validazione, mentre risulta meno approfondita l'ottimizzazione sistematica delle condizioni operative. In particolare, la scelta del solvente estrattivo e la valutazione della robustezza del metodo rappresentano elementi chiave per l'applicazione in ambito di controllo qualità e monitoraggio regolatorio. Un aspetto critico nello sviluppo del metodo HS-GC-FID riguarda proprio la selezione del solvente, che deve garantire un'efficace solubilizzazione degli analiti senza compromettere l'equilibrio di partizione nel sistema di spazio di testa.

La tecnica analitica individuata, presso il laboratorio ARPAV, riferimento per il Veneto per i control-

li in ambito REACH, è la combinazione spazio di testa e GC-FID. Il gascromatogramma, risultante da un'aggiunta standard in matrice, è presentato in Fig. 2, dove si può notare un'eccellente separazione delle sostanze ricercate ed uno scarso effetto matrice. Nello sviluppo del metodo, particolare attenzione è stata posta alla selezione del solvente estrattivo. Sebbene solventi come l'etilacetato o il *n*-esano siano citati in letteratura, le prove sperimentali condotte confermano che l'isottano (2,2,4-trimetilpentano) offre prestazioni superiori. L'isottano consente di minimizzare la saturazione dello spazio di testa durante l'equilibrio, migliorando sensibilmente il recupero del D6, che rappresenta il congenere meno volatile del gruppo.

Per gestire la complessità delle matrici (creme, gel, emulsioni), è stato adottato un protocollo di pre-trattamento che prevede una sonicazione seguita dall'aggiunta di una soluzione salina satura. Come suggerito anche nei lavori di Desmedt *et al.* [19] per l'analisi di allergeni in matrici similmente complesse, l'effetto di *salting-out* consente di modulare la forza ionica del sistema, prevenire fenomeni di gelificazione e favorire la ripartizione dei silossani idrofobici nella fase organica estratta.

La validazione metrologica, eseguita secondo le linee guida EURACHEM/CITAC, ha confermato la robustezza della procedura. L'applicazione del test di Youden (1990) ha consentito di identificare i parametri operativi critici, evidenziando come il volume dell'estratto e l'efficienza dell'agitazione rappresentino variabili determinanti per la precisione del dato analitico.

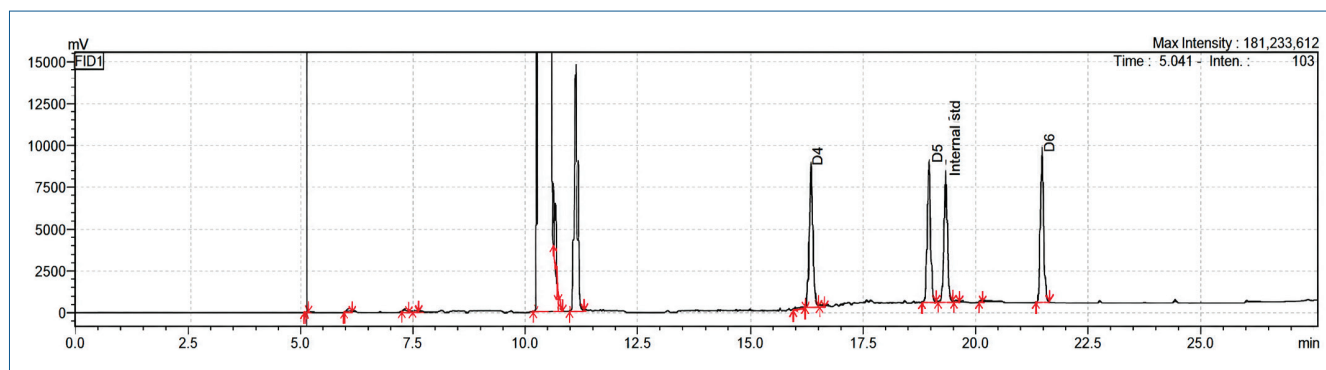


Fig. 2 - Gascromatogramma di uno standard in matrice shampoo di D4, D5, D6 (colonna capillare Restek Rtx-502 105 m x 0,53 mm x 3,00 μ m. Temperatura GC 50 °C (hold 1 min), 15 °C/min fino a 90 °C (hold 2 min), 15 °C/min fino a 140 °C (hold 4 min), 25 °C/min fino a 250 °C (hold 9 min). Temperatura Detector FID 260 °C, HS: Oven temp 200°C)



L'attività di monitoraggio condotta su 84 campioni reali ha delineato uno scenario analitico in fase di transizione. Sebbene le restrizioni sui prodotti wash-off siano cogenti sin dal 2020, circa il 15% dei campioni esaminati ha rivelato concentrazioni di D4 o D5 eccedenti il limite dello 0,1% p/p. Il campione statistico include sia prodotti *rinse-off* (destinati a un contatto cutaneo transitorio e successiva rimozione con acqua, come shampoo, balsami e detergenti) e cosmetici *leave-on* (formulazioni progettate per la permanenza prolungata sul substrato, quali creme, lozioni, solari e prodotti per lo styling). Nel dettaglio, sono state riscontrate 10 positività per D5 e/o D6 nella categoria *rinse-off* e 3 positività nei prodotti *leave-on*. La maggiore frequenza di superamento dei limiti nei prodotti da risciacquo appare coerente con l'impiego elettivo dei silossani ciclici come agenti funzionali nelle matrici detergenti. Tali evidenze sperimentali confermano l'urgenza di una sorveglianza analitica costante, strumento indispensabile per monitorare la compliance del mercato in vista della piena attuazione della normativa prevista per il biennio 2026-2027.

Conclusioni

La gestione dei silossani ciclici richiede un approccio integrato che coniughi la chimica ambientale con la precisione analitica. L'applicazione di tecniche HS-GC-FID, se supportate da una corretta gestione della matrice e dall'uso di solventi a bassa volatilità come l'isottano, permette di monitorare con accuratezza i limiti REACH. Questo lavoro conferma che solo attraverso metodi analitici robusti, capaci di discriminare tra analiti reali e artefatti di degradazione e ricombinazione termica, è possibile garantire l'efficacia delle politiche di protezione ambientale e della salute pubblica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kumari, D. Singh, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2024, **31**, 38681.
- [2] I. Singh, G.S. Kanade *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2026, **388**, 127346.
- [3] J. Sanchis, A. Cabrerizo *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**(7), 4415.
- [4] M. Nipe, W.F. Hartz *et al.*, *NILU Report*, 2025, **3**.
- [5] J. Jiang, X. Ding *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2023, **57**, 19999.
- [6] W. Chen, X. Wang *et al.*, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2026, **121**, 104901.
- [7] A.M. Buser, A. Kierkegaard, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**(13), 7045.
- [8] R.A. Yucuis, C.O. Stanier, K.C. Hornbuckle, *Chemosphere*, 2013, **92**(8), 905.
- [9] L. Xu, N. Liu, Y. Cai, *Sci. Total Environ.*, 2015, **505**, 453.
- [10] Y. Zhang, Z. Yu *et al.*, *Water Res.*, 2025, **287**, 124314.
- [11] G. Piechota, *Molecules*, 2021, **26**, 1953.
- [12] K. Borga *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**(11), 6347.
- [13] *Canada Gazette, Part I*, 2012, **146**(8).
- [14] https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-09/01.-d4.-draft-risk-evaluation.-public-release.-sept-2025_2.pdf
- [15] <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/imap-assessments/imap-assessments/tier-ii-environment-assessments/cvms>, 2018.
- [16] Y. Hori *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2022, **838**, 155956.
- [17] H.M. Brothers *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2016, **1441**, 116.
- [18] J. Aspromonte *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2020, **412**, 2537.
- [19] B. Desmedt *et al.*, *Talanta*, 2015, **131**, 444.

Cyclic Siloxanes in Cosmetics: Regulatory Scenarios and Analytical Responses

This paper reviews the regulatory landscape and analytical challenges of cyclic siloxanes (D4, D5, D6) in cosmetics, focusing on their environmental persistence and bioaccumulative potential. It discusses Regulation (EU) 2024/1328, which extends the 0.1% limit to leave-on products, contrasting it with risk-based international frameworks. Lastly, a robust HS-GC-FID method using isooctane is proposed to prevent thermal artifacts, ensuring accurate monitoring and compliance with stringent REACH requirements.