PRODOTTI CHIMICI: NUOVI CRITERI DI CLASSIFICAZIONE ED ETICHETTATURA

# Aspetti Ecotossicologici relativi ai nuovi sistemi di classificazione

***Marialuisa Gallo***

**ARPA Campania**

Camera di Commercio

Venerdì, 22 maggio 2015

# Perché un nuovo Regolamento sulla classificazione ed etichettatura di pericolo: CLP

- Per introdurre in tutta l'Unione Europea un nuovo sistema di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche basato sul Sistema Mondiale Armonizzato delle nazioni Unite( GHS)

- Il Sistema GHS (globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) nasce nella Conferenza dell'ONU su Ambiente e Sviluppo svoltasi a Rio de Janeiro nel 1992 con l'obiettivo di armonizzare i criteri di classificazione ed etichettatura dei prodotti chimici.

# Il Regolamento Europeo 1272/08 di seguito denominato CLP è entrato in vigore il 20 gennaio 2009

- Sostituirà il sistema europeo esistente:
- Direttiva sostanze pericolose- 67/548/CEE
- Direttiva preparati pericolosi- 1999/45/CEE

**Abrogate completamente il 1 giugno 2015**

Permette l'applicazione del sistema GHS all'interno della comunità europeo

- Utilizza il principio del "Building Block Approach"
- Assicura coerenza con il regolamento REACH
- Le due norme si differenziano comunque di poco e consentono ai paesi UE di predisporre una classificazione ed etichettatura già in linea con GHS e quindi di valenza mondiale

# CLP Scopo

Protezione della salute umana e dell'ambiente attraverso:
– Identificazione delle sostanze/miscele pericolose
– Comunicazione dei pericoli

**Obblighi:**

- **Classificare, Etichettare, Imballare (Article 4)**

- **prima di immettere sostanze e miscele sul mercato**
- **se sono sostanze non immesse sul mercato ma soggette a REACH**
  - **Notificare al C&L inventory (Article 40)**
  - **Mantenere le informazioni per 10 anni(Article 49)**
  - **Rivedere e aggiornare (Articles 15 and 30)**

# Classification Labelling and Packaging of substances and Mixtures (CLP)

## Titolo 1. Art.1 - Campo di applicazione

**Si applica**

- alla produzione e all'uso di sostanze chimiche e miscele, senza limiti di quantità prodotte per anno.
- non riguarda le norme di trasporto, ma assicura la consistenza con esse

**Esclusioni**

- sostanze e miscele radioattive, sostanze e miscele in transito, intermedi non isolati, sostanze e miscele per R&S non immesse sul mercato e rifiuti.
- farmaci, dispositivi medici, alimenti e mangimi, cosmetici allo stato finale.

*Dott.ssa Marialuisa Gallo*
*ARPA Campania*

# Titolo 1: principi generali

**Prescrive l'obbligo per:**

- i fabbricanti, gli importatori e gli utilizzatori a valle di classificare le sostanze e le miscele immesse sul mercato;
- i fornitori di etichettare e imballare le sostanze e le miscele immesse sul mercato
- i fabbricanti, i produttori di articoli e gli importatori di classificare le sostanze soggette a REACH non immesse sul mercato;

# Il CLP (regolamento CE 1272/2008)

Il CLP recepisce il GHS, con lo scopo di stabilire una base comune e coerente per il pericolo chimico

**Stabilisce quindi criteri per:**

**IDENTIFICAZIONE DEL PERICOLO** — Classificazione

**COMUNICAZIONE DEL PERICOLO** — Etichettatura, SDS

# Classificazione

CLASSIFICAZIONE UNICA DELLE SOSTANZE: principio nuovo e Nimportante: **la classificazione e effettuata dall'industria e non dall'autorità; l'industria compie ogni sforzo per accordarsi su una** classificazione univoca delle sostanze pericolose utilizzando o **CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA**

Le disposizioni del **Titolo II del regolamento CLP "CLASSIFICAZIONE DEI PERICOLI" ed i criteri dell'Allegato I**
Procedure per la classificazione (identificazione e valutazioni delle informazioni, sperimentazioni sugli animali e sull'uomo,…)
Criteri generali (limiti di concentrazioni e fattori M, valori soglia)

La classificazione è importante per la corretta preparazione di una registrazione ai fini del regolamento REACH

# Classificazione dei pericoli

## Il Regolamento CLP prevede due tipi di classificazione:

**CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA**

- Lista delle C&L armonizzate in Tabelle 3.1 e 3.2 dell'Allegato VI del CLP così come aggiornato dal Reg. 790/2009
- Stati Membri, produttori, importatori e utilizzatori a valle possono presentare proposte a ECHA per classificazioni armonizzate per CMR, Sensibilizzanti respiratori, altri casi rilevanti (decisione adottata a livello comunitario)

**AUTOCLASSIFICAZIONE**

- Tutte le sostanze che non sono presenti in Allegato VI del CLP e successivi adeguamenti sono in regime di autoclassificazione da parte deL produttore/importatore/utilizzatore a valle
- Le sostanze presenti in Allegato VI sono in regime di autoclassificazione per tutte le proprietà diverse da quelle evidenziate dalla classificazione armonizzata (nota H, abrogata dal 2° ATP)

# Classificazione dei pericoli

CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA

Obbligatoria per sostanze, se riportata nell'allegato VI CLP da utilizzare da tutti i fornitori della medesima sostanza biocidi e fitofarmaci avranno classificazione armonizzata per tutte le proprietà in casi particolari

AUTOCLASSIFICAZIONE

In assenza di classificazione armonizzata o se esiste solo per alcune proprietà obbligatoria per le miscele

ALLEGATO VII (tabella di "traduzione" della classificazione esistente in quella CLP) da utilizzare solo se non ci sono dati e solo per le sostanze

# CLP

Con i suoi regolamenti e le sue direttive, la Comunità Europea entra nella vita dei cittadini di tanti Stati diversi.

E' un regolamento che non riguarda solo le imprese, fabbricazione e uso dei prodotti chimici, coinvolgendo, a cascata, l'intera filiera di commercializzazione e impiego dei prodotti chimici: importatori, distributori e utenti finali dei prodotti, ma interessa altri specialisti modificando diverse normative come:

-Normative ambientali
-Seveso
-Decreto 81/2008
-Biocidi
-Rifiuti
-alimenti

# Principi generali per la classificazione

**PERICOLI DI TIPO FISICO**
**Classificazione basata sulla sperimentazione**
*Tests: Raccomandazioni dei trasporti, manuale e criteri ( 4° edizione emendata 2 volte) e Regolamento metodi(*)*

**(*) Regolamento metodi EC 440/2008 del 30 Maggio 2008 su GU L142 del 31 Maggio 2008 come modificato dal regolamento n° 761/2009 (Trasposizione dei metodi dell'allegato V compresi quelli previsti dal 30° ATP)**

**PERICOLI PER LA SALUTE UMANA**
**Classificazione basata su dati sull'uomo, sperimentazione animale, QSAR**

**PERICOLI PER L'AMBIENTE**

**Classificazione basata su sperimentazione o QSAR**

**(Q)SAR: relazione quantitativa struttura – attività = modello teorico per predire in modo quantitativo (o qualitativo) le proprietà in relazione alla struttura chimica**

# Sperimentazione

•nuove prove su animali, se necessarie, ai sensi della direttiva 86/609/CEE, sono effettuate soltanto se non esistono alternative che offrano adeguata attendibilità e qualità dei dati.

•sono vietate le prove su primati non umani
•non sono effettuate prove su esseri umani

*Tuttavia i dati ricavati da altre fonti, quali studi clinici, possono essere utilizzati ai fini del presente regolamento.*

*Regolamento metodi EC 440/2008 del 30Maggio 2008 su GU L142 del 31Maggio 2008.*

# Classificazione

**<u>HAZARD: identificazione delle proprietà intrinseche in accordo con i criteri dell' Allegato I del CLP</u>** (parti 2-5 )

- **Pericoli fisici**

- **Pericoli salute umana**

- **Pericoli ambientali**

- **Pericoloso per lo strato di Ozono**

# Indicazioni di pericolo

## Hazard Statement (frasi H)

Alcuni Esempi per classi di pericolo Chim-fis, salute, ambiente:

- H201: Esplosivo; pericolo di esplosione di massa
- H202: Esplosivo; grave pericolo di proiezione
- H203: Esplosivo; pericolo di incendio, dispostamento d'aria o di proiezione
- H204: Pericolo di incendio o di proiezione
- H205: Pericolo di esplosione di massa incaso di incendio
- H281: gas sotto pressione, gas liquefatto refrigerato

- H331:tossicità acuta in caso di inalazione categoria di pericolo 3
- H335: tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola) cat. 3, irritazione delle vie respiratorie

- H400 : pericoloso per l'ambiente acquatico, pericolo acuto cat 1

Informazioni supplementari di pericolo (sono state mantenute delle frasi europee, esse sono contraddistinte dalle lettere "EU")

- EUH 071: corrosivo per le vie respiratorie
- EUH 059 : pericoloso per lo strato di ozono → H420: Nuoce alla salute pubblica e al'ambiente distruggendo l'ozono dello strato superiore dell'atmosfera (reg 286/2011 rev 3 del GHS)

# Pericoli per l'ambiente

Pericoli a breve termine
Acute 1: H400 ≈ R50 "Altamente tossico per gli organismi acquatici"

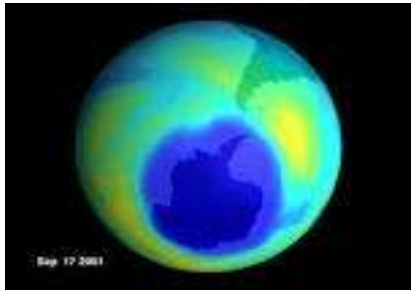
Pericoli lungo termine
Chronic 1: H410 ≈ R50/53 "Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata"
Chronic 2: H411 ≈ R51/53 "Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata"
Chronic 3: H412 ≈ R52/53 "nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata"

Rete di sicurezza
Categoria Cronico 4: H413 ≈ R53 "Può provocare effetti nocivi duraturi per la vita acquatica". Può essere usato quando criteri standard non sono soddisfatti, ma vi è una preoccupazione (sostanze ex scarsamente solubili + bioaccumulabili + NRD)

# Classi di pericolo per l'ambiente

**2 classi di pericolo CLP**

Pericolo per l'ambiente acquatico
Tossicità acuta Categoria 1
Tossicità cronica categorie
1 2 3 4



Pericoloso per lo strato di ozono (Classe di pericolo supplementare per UE)

# Classificazione per l'ambiente – elementi di base

- Tossicità acuta acquatica
- Degradazione (biotica o abiotica per sostanze organiche)
- Potenziale bioaccumulo
- Tossicità acquatica cronica

# Bioaccumulo

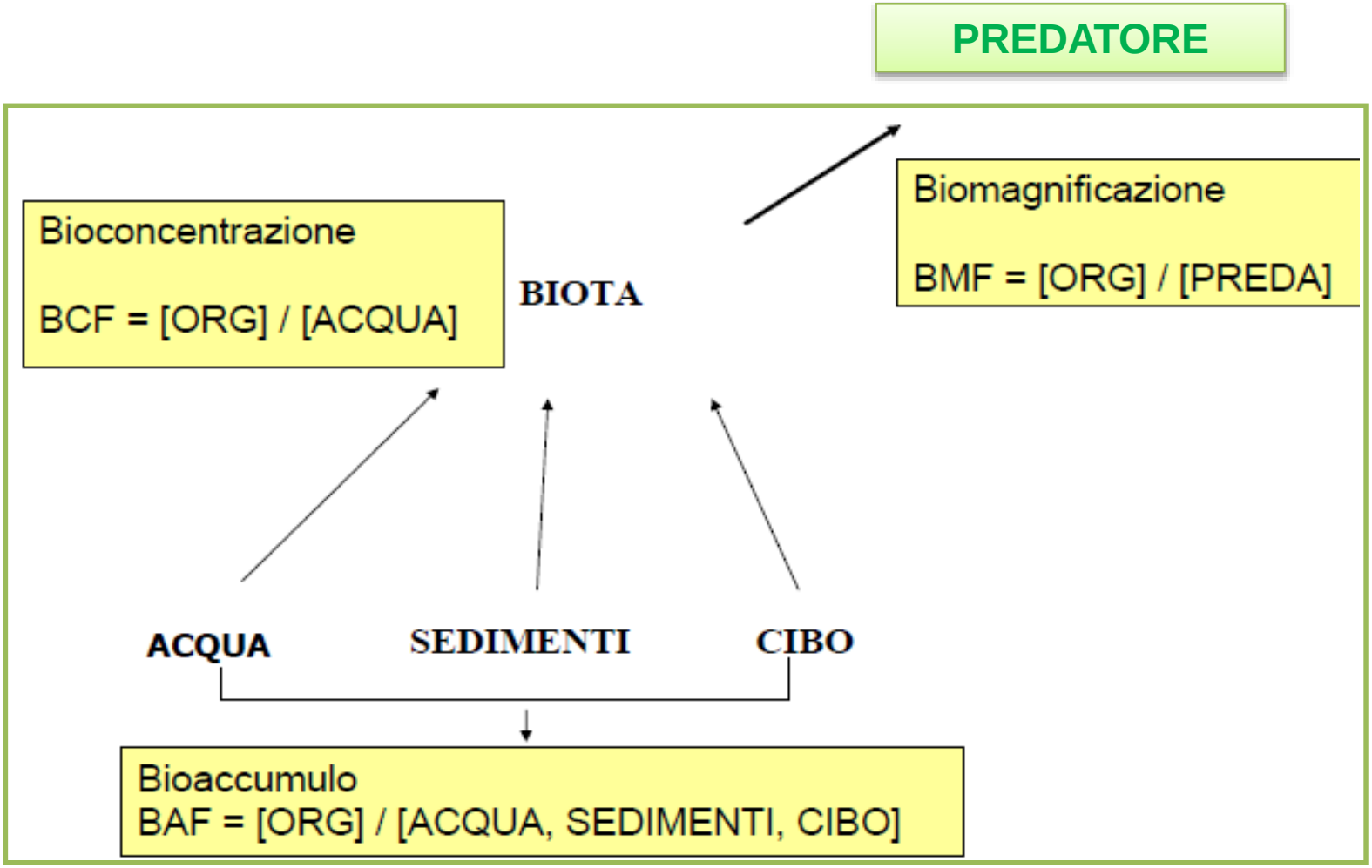
Per «bioaccumulo» s'intende il risultato netto dell'assorbimento, della trasformazione e dell'eliminazione di una sostanza in un organismo attraverso tutte le vie di esposizione (aria, acqua, sedimenti/suolo e cibo).

Lipofilia (Log Kow > 3)

Persistenza ambientale

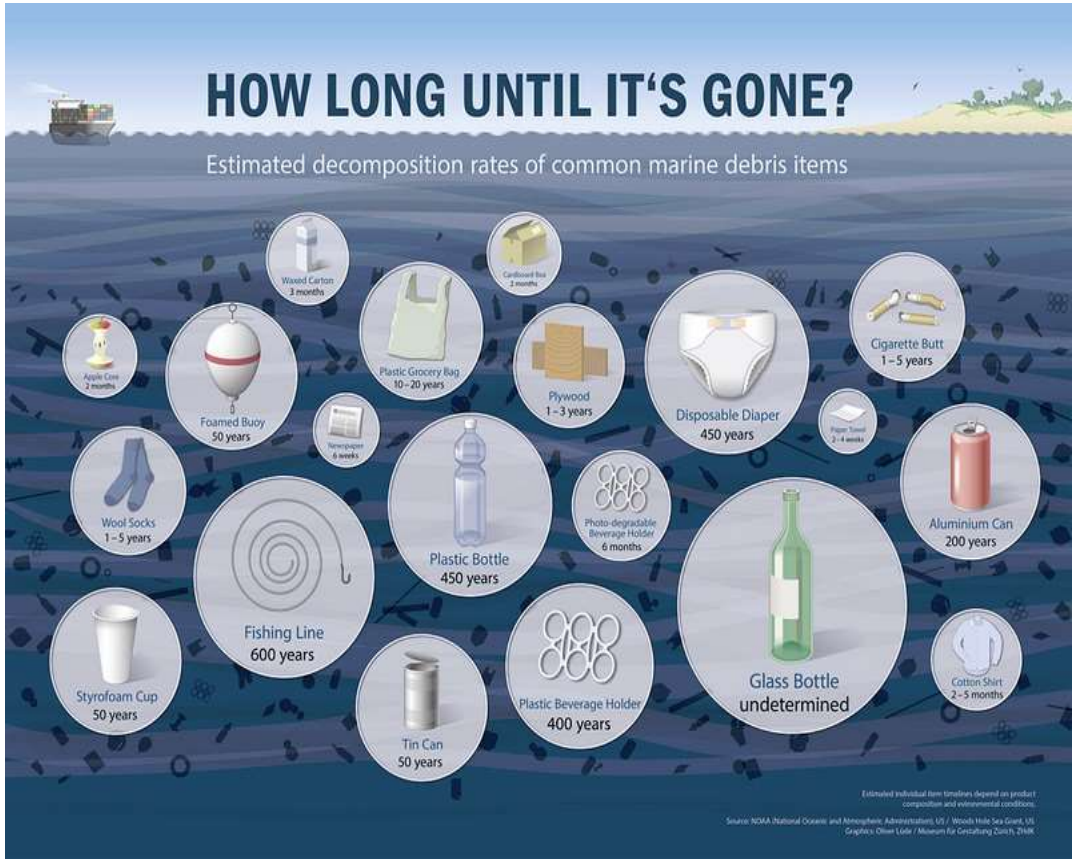
Lenta eliminazione nell'organismo

# Misure di bioaccumulo



# Degradazione

Per «**degradazione**» s'intende la decomposizione di molecole organiche in molecole più piccole e, da ultimo, in anidride carbonica, acqua e sali.



# Biodisponibilità

- Misura della frazione della sostanza nei media ambientali che è accessibile all'assorbimento da parte di un organismo (ASTM, 1998)

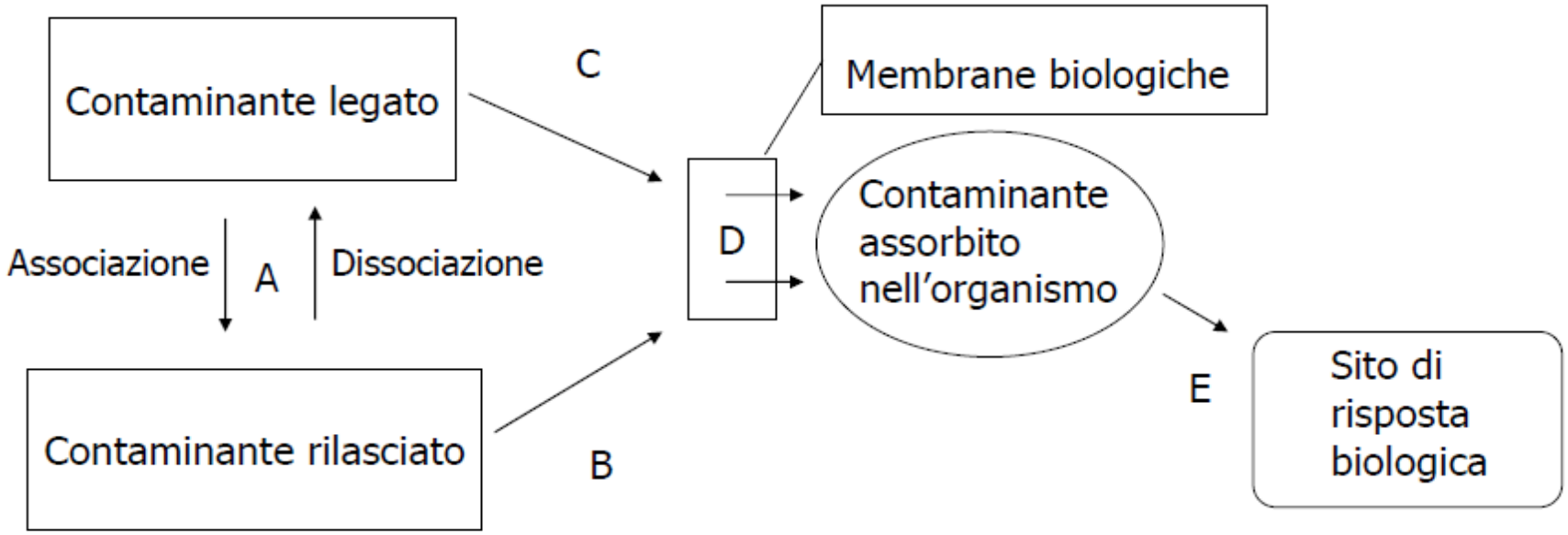
- Misura del potenziale di entrare in contatto (o interagire) con recettori umani o ecologici. E' specifica del recettore, della via di entrata, tempo di esposizione e della matrice che contiene la sostanza.

# Fattori di biodisponibilità

- ripartizione e mobilità della sostanza
- presenza di altre sostanze
- caratteristiche dell'acqua e dei sedimenti
- condizioni chimico-fisiche sito-specifiche
- tipo di organismo
- via di esposizione
- abitudini alimentari
- In laboratorio : raccolta, conservazione e manipolazione

# Processi di biodisponibilità

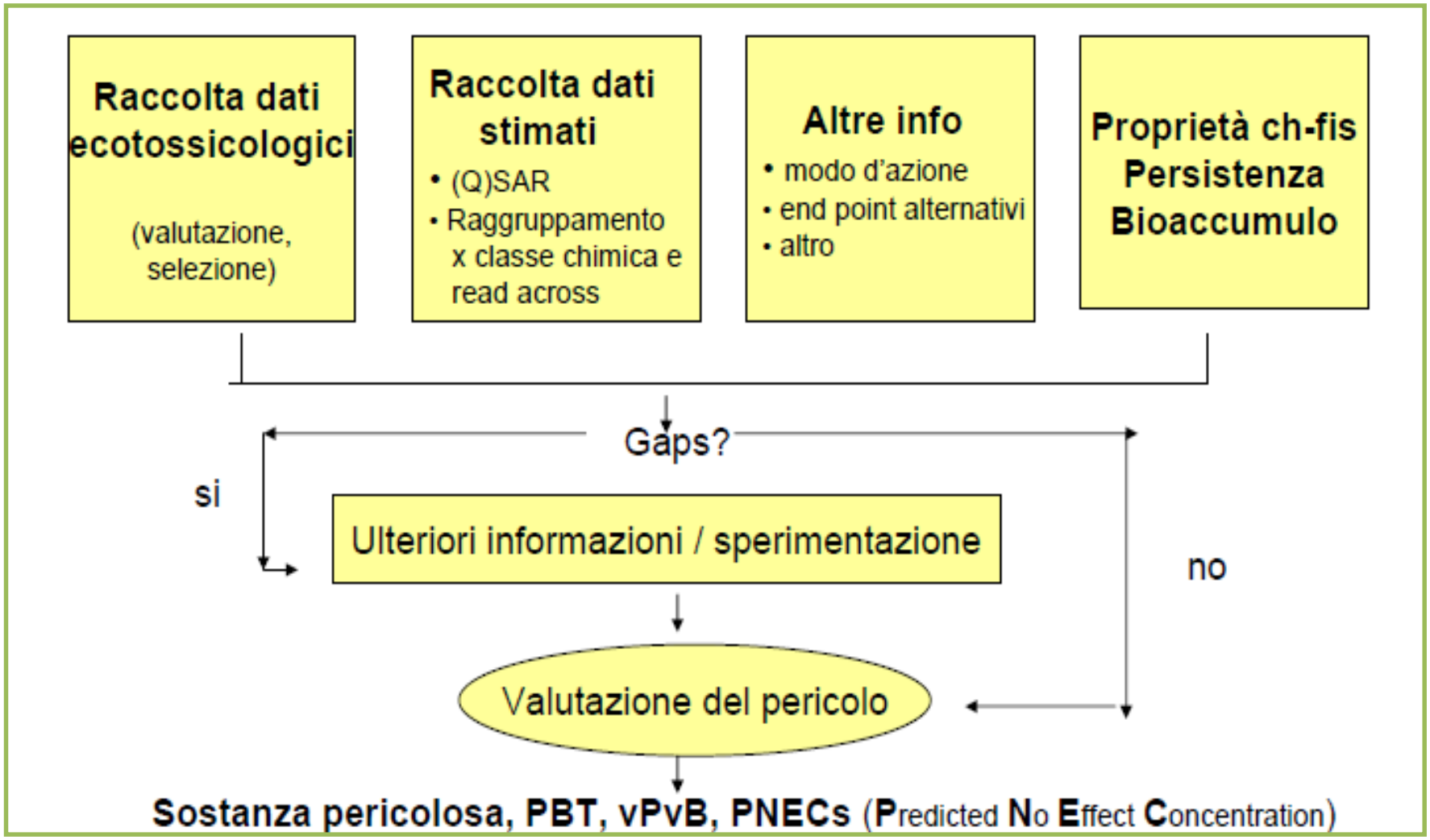
*Modificato da: National Research Council – Bioavailability of contaminants in soils and sediments (2003)*




Processi di biodisponibilità (A, B, C, and D)

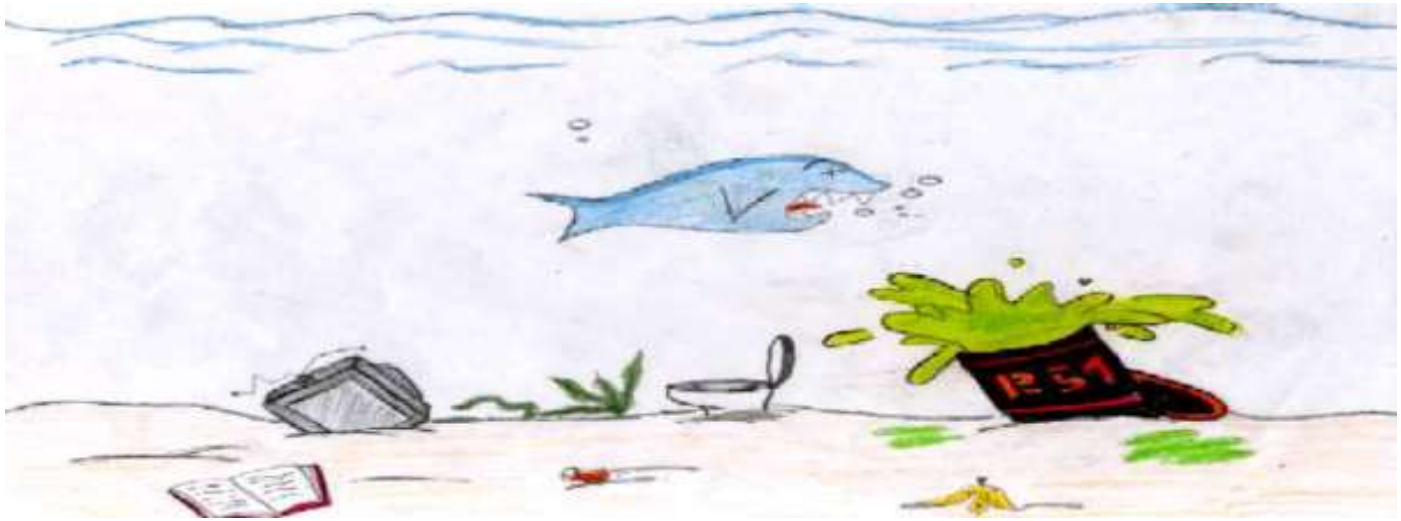
| | | | |
|---|---|---|---|
| Interazione del contaminante tra le fasi | Trasporto all'organismo | Passaggio attraverso le membrane | Circolazione nell'organismo, accumulo nell'organo bersaglio, tossicocinetica, effetti tossici |

# Valutazione del pericolo nel sistema REACH-CLP



## Sostanze pericolose per l'ambiente acquatico: Tossicità acuta

| Categoria 1 | | |
|---|---|---|
| Avvertenza:<br>ATTENZIONE<br>Frase di rischio<br>Molto tossico per la vita acquatica | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq) | ≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l |



# Sostanze pericolose per l'ambiente acquatico: Tossicità cronica delle sostanze

| | | |
|---|---|---|
| **Categoria 1** | | |
| **Avvertenza:**<br>**ATTENZIONE**<br>Frase di rischio<br>Molto tossico per la vita acquatica con effetti a lungo termine | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq)<br>**E non prontamente degradabile e/o Kow≥4 (eccetto se BCF < 500)** | ≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l |
| **Categoria 2** | | |
| **Niente avvertenza**<br>Frase di rischio<br>Tossico per la vita acquatica con effetti a lungo termine | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq)<br>**E non prontamente degradabile e/o Kow≥4 (eccetto se BCF < 500, eccetto se NOEC > 1mg/l)** | 1 < conc ≤ 10 mg/l e/o<br>1 < conc ≤ 10 mg/l e/o<br>1 < conc ≤ 10 mg/l |
| **Categoria 3** | | |
| **Niente simbolo**<br>Frase di rischio<br>Nocivo per la vita acquatica con effetti a lungo termine | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq)<br>**E non prontamente degradabile e/o Kow≥4 (eccetto se BCF < 500, eccetto se NOEC > 1mg/l)** | 10 < conc ≤ 100 mg/l e/o<br>10 < conc ≤ 100 mg/l e/o<br>10 < conc ≤ 100 mg/l |
| **Categoria 4** | | |
| **Niente simbolo e niente avvertenze. Sostanze poco solubili privi di effetti acuti fino al limite di solubilità, non prontamente degradabili e Kow ≥4 eccetto se BCF < 500 oppure NOEC> 1mg/l , oppure evidenza di degradazione rapida nell'ambiente** | | |

# *Per le miscele si applicano le stesse categorie di classificazione delle sostanze*

Le sostanze sono rilevanti nella miscela se presenti in concentrazione

≥ 0,1% per i componenti aventi tox acuta e/o Cronica 1

≥ 1% per i componenti aventi tox Cronica 2

***Sostanze note presenti in concentrazioni ≤ 0,1%, se caratterizzate da tox molto alte, devono essere tenute in considerazione per il pericolo che presenta per l'ambiente acquatico.***

# Criteri di classificazione delle miscele

***Procedura di classificazione per tappe***

**Classificazione in base alle miscele sottoposte a prove**

**Classificazione in base ai principi ponte**

**Ricorso alla “somma dei componenti classificati”e/o a una formula di additività**

# *MISCELE: approccio graduale che dipende dal tipo di informazione disponibile*

**Classificazione fondata sulle miscele provate**

Se la tox della miscela è stata provata sperimentalmente, questa informazione può essere utilizzata per classificare la miscela secondo i criteri utilizzati per le sostanze.

**Principi ponte**

Il metodo dei **principi ponte** individua una serie di casistiche, (diluizioni, lotti di produzione….)per le quali è possibile attribuire la classificazione sulla base dei dati relativi a miscele simili.
Questo non dovrebbe essere preso in considerazione in quanto concepiti per miscele simili di sostanze e pertanto di improbabile attuazione in campo ambientale.

**La classificazione della miscela si basa sulla somma delle concentrazioni dei suoi componenti classificati.**

La percentuale dei componenti classificati come “tossici acuti”o “tossici cronici” è introdotta nel metodo della somma.

# Classificazione miscele per l'ambiente

## Metodo dell'additività (solo per la tossicità acuta)

$$\frac{\sum C_i}{L(E)C_{50m}} = \sum_n \frac{C_i}{L(E)C_{50i}}$$

**$C_i$ = concentrazione del componente i (% in peso)**
**L(E) $C_{50i}$ = $LC_{50}$ o $EC_{50}$ del componente i**
**n= numero dei componenti**
**L(E)$C_{50m}$= L(E)$C_{50}$ della parte di miscela per cui si hanno dati di saggio**

**Da usare solo quando per i componenti non esiste la class. armonizzata, ma si dispone dei dati di tossicità acuta. E' infatti necessario il giudizio dell'esperto per selezionare i dati di qualità e i più appropriati nell'intero set di dati di tossicità acquatica**

# Il ruolo dei fattori M

Il **fattore M** si applica a tutte le sostanze caratterizzate da livelli di tossicità estremamente elevati e che, anche se presenti in concentrazioni molto basse, possono avere effetti molto forti sull'ambiente.

*Viene Introdotto un fattore moltiplicativo M, che serve a dare loro un peso maggiore nel calcolo della pericolosità.*

Traduzione non ufficiale in lingua italiana a cura di Ars Edizioni informatiche s.r.l. – © 2010-2011

**Tabella 2.2.9.1.10.4.6.4: Fattori moltiplicativi per i componenti molto tossici delle miscele**

| Tossicità acuta | Fattore M | Tossicità cronica | Fattore M | |
|---|---|---|---|---|
| Valore di $C(E)L_{50}$ | | Valore di NOEC | componenti NRD [a] | componenti RD [b] |
| $0,1 < C(E)L_{50} \leq 1$ | 1 | $0,01 < NOEC \leq 0,1$ | 1 | |
| $0,01 < C(E)L_{50} \leq 0,1$ | 10 | $0,001 < NOEC \leq 0,01$ | 10 | 1 |
| $0,001 < C(E)L_{50} \leq 0,01$ | 100 | $0,0001 < NOEC \leq 0,001$ | 100 | 10 |
| $0,0001 < C(E)L_{50} \leq 0,001$ | 1 000 | $0,00001 < NOEC \leq 0,0001$ | 1 000 | 100 |
| $0,00001 < C(E)L_{50} \leq 0,0001$ | 10 000 | $0,000001 < NOEC \leq 0,00001$ | 10 000 | 1 000 |
| (la serie continua al ritmo di un fattore 10 per intervallo) | | (la serie continua al ritmo di un fattore 10 per intervallo) | | |

[a] non rapidamente degradabile
[b] rapidamente degradabile

# *Il metodo della sommatoria dei componenti classificati*

Vengono individuate due formule basate sui valori di $C(E)L_{50}$ per al tox acquatica acuta e valori di NOEC **(no observed effect concentration)** per la tox acquatica cronica.

Qualora la miscela sia stata classificata in modi diversi, si deve utilizzare la classificazione che dà l'esito più conservativo.

# Classificazione delle miscele in funzione della loro tox :

| Somma delle concentrazioni (in %) dei componenti classificati in | Miscela classificata in |
|---|---|
| Acuta 1 x M ≥ 25% | Acuta 1 |
| **Somma delle concentrazioni (in %) dei componenti classificati in** | **Miscela classificata in** |
| Cronica 1 x M ≥ 25%<br>(M x 10 x Cronica 1) + Cronica 2 ≥ 25%<br>(M x 100 x Cronica 1) +(10x Cronica 2) + cronica 3 ≥ 25%<br>Cronica 1+ Cronica 2+ Cronica 3+ Cronica 4 ≥ 25% | Categoria 1<br>Categoria 2<br>Categoria 3<br>Categoria 4 |

***I componenti classificati acuto 1° cronico 1 con valori di tox < 1 mg/L, devono essere tenute in considerazione per il pericolo che presenta per l'ambiente acquatico.***

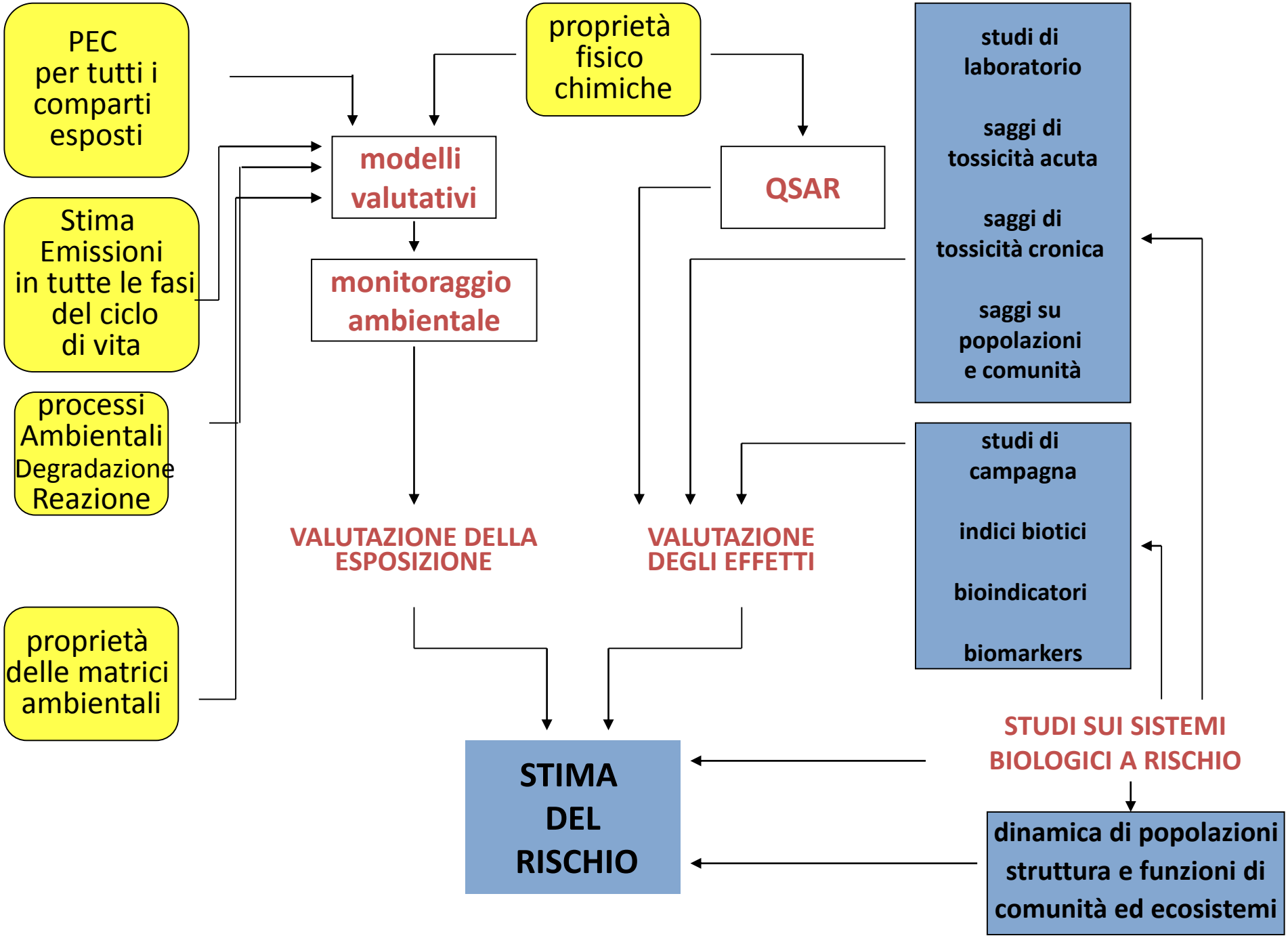
# Classificazione miscele per l'ambiente
# Metodo dell'additività per la tossicità cronica

$$\frac{\sum C_i + \sum C_j}{EqNOEC_m} = \sum_n \frac{C_i}{NOEC_i} + \sum_n \frac{C_j}{0{,}1 \times NOECj}$$

**Ci = concentrazione del componente i (% in peso)**
**Cj = concentrazione del componente j (% in peso)**
**NOECi = NOEC( o altri parametri cronici) del componente i comprendente i componenti rapidamente degradabili**
**NOECj = NOEC( o altri parametri cronici) del componente j comprendente i componenti non rapidamente degradabili**
**n= numero dei componenti**
**eqNOECm= NOEC equivalente della parte di miscela per cui si hanno dati di saggio**

# Test alternativi

- Test in vitro : non direttamente estrapolabili agli effetti in vivo
- Linee cellulari di pesce : ok per effetti acuti ma mancano di tossicocinetiche realistiche. In corso di validazioni
- Test con embrione di pesce: in sostituzione test acuto. Proposta in via di validazione OCSE
- Misura di BCF in vitro ……


PEC per tutti i comparti esposti
Stima Emissioni in tutte le fasi del ciclo di vita
processi Ambientali Degradazione Reazione
proprietà delle matrici ambientali
proprietà fisico chimiche
modelli valutativi
monitoraggio ambientale
QSAR
studi di laboratorio
saggi di tossicità acuta
saggi di tossicità cronica
saggi su popolazioni e comunità
studi di campagna
indici biotici
bioindicatori
biomarkers
VALUTAZIONE DELLA ESPOSIZIONE
VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI
STUDI SUI SISTEMI BIOLOGICI A RISCHIO
STIMA DEL RISCHIO
dinamica di popolazioni struttura e funzioni di comunità ed ecosistemi