



IL PROCESSO DI “CHEMICAL RISK ASSESSMENT” SECONDO IL REGOLAMENTO REACH

L'utilizzo delle informazioni di output nelle valutazioni di impatto ambientale e impatto sanitario.

Udine 7-8-9 ottobre 2019

Classificazione CLP delle sostanze pericolose per l'ambiente

Debora Romoli

ISPRA

Pericoli per l'ambiente

In relazione ai pericoli per l'ambiente, le sostanze e le miscele possono essere soggette alle seguenti classificazioni:

- pericoloso per l'ambiente acquatico
- pericoloso per lo strato di ozono

Pericoloso per l'ambiente acquatico

Il sistema di classificazione è stato sviluppato con l'obiettivo di identificare le sostanze e miscele che presentano, a causa delle loro caratteristiche, un pericolo per l'ambiente acquatico.

Per la classe di pericolo “**pericoloso per l'ambiente acquatico**” sono previste le seguenti differenziazioni:

- pericolo acuto (a breve termine)
- pericolo a lungo termine

Elementi fondamentali per la classificazione

- tossicità acuta per l'ambiente acquatico
- tossicità cronica per l'ambiente acquatico
- bioaccumulo
- degradazione

Elementi fondamentali per la classificazione

Tossicità acuta per l'ambiente acquatico

Proprietà di una sostanza di causare danni a un organismo acquatico sottoposto a un'esposizione di breve durata.

Determinata sulla base di una LC_{50} a 96 ore per i pesci, una EC_{50} a 48 ore per i crostacei e/o una ErC_{50} a 72 o 96 ore per le alghe o piante acquatiche.

LC_{50} : Concentrazione letale mediana. Rappresenta la concentrazione della sostanza che determina la morte del 50% di animali sottoposti alla prova. Si deve riferire al tempo di esposizione (es. LC_{50} 96 ore).

EC_{50} : Concentrazione di Effetto mediana. Rappresenta la concentrazione della sostanza che produce nel 50% degli individui un effetto diverso dalla morte. Si deve riferire al tempo di esposizione.

ErC_{50} : EC_{50} in termini di riduzione del tasso di crescita

Elementi fondamentali per la classificazione

Tossicità cronica per l'ambiente acquatico

Proprietà di una sostanza di provocare effetti avversi su organismi acquatici durante esposizioni determinate in relazione al ciclo di vita dell'organismo.

Per la tossicità cronica sono utilizzati i valori NOEC o altre EC_x equivalenti (per esempio EC_{10}) per i tre livelli trofici (pesci, crostacei, alghe).

NOEC: No-Observed Effect Concentration. Concentrazione senza effetti osservati. Concentrazione della sostanza a cui non si osserva alcun effetto sugli organismi testati.

EC_x : la concentrazione della sostanza che produce un effetto associato a una risposta x%.

Elementi fondamentali per la classificazione

Bioaccumulo

Il risultato 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).

Si esprime attraverso il fattore di bioconcentrazione (BCF) determinato per via sperimentale nei pesci; se il BCF non è disponibile si può ricorrere al coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$).

$BCF \geq 500$ o (se non disponibile) $\log K_{ow} \geq 4$ è indicativo di un potenziale di bioaccumulo.

BCF: rapporto, all'equilibrio, tra la concentrazione di una sostanza nell'organismo testato e la concentrazione della stessa sostanza nell'ambiente circostante.

K_{ow} : rapporto tra la concentrazione della sostanza nel solvente organico (n-ottanolo) e la concentrazione della sostanza in acqua.

Elementi fondamentali per la classificazione

Degradazione

Decomposizione di molecole organiche in molecole più piccole (degradazione primaria) e, da ultimo, in anidride carbonica, acqua e sali (degradazione ultima).

Può essere biotica (es. ad opera di microrganismi) o abiotica (es. idrolisi).

Determinata attraverso test di screening di biodegradazione, o con il rapporto BOD/COD, o mediante altri dati (es. idrolisi, prove di simulazione).

Le sostanze sono considerate **rapidamente degradabili** se esse subiscono una degradazione ultima (completa mineralizzazione) nell'ambiente acquatico superiore al 70% entro 28 giorni.

BOD: domanda biochimica di ossigeno

COD: domanda chimica di ossigeno

Criteri di classificazione delle sostanze

- ✓ Una categoria di pericolo acuto (Acuto 1) e tre categorie di pericolo a lungo termine (Cronico 1, 2 e 3), applicate in modo indipendente
- ✓ Classificazione del tipo “rete di sicurezza” (categoria Cronico 4) quando i dati disponibili non permettono una classificazione sulla base dei criteri per le categorie Acuto 1 o Cronico da 1 a 3, ma destano preoccupazione

Criteri di classificazione delle sostanze

Pericolo acuto (a breve termine)

Criteri definiti sulla base dei soli dati relativi alla tossicità acuta per l'ambiente acquatico (LC_{50} o EC_{50})

Una sostanza è classificata come pericolosa per l'ambiente acquatico categoria Acuto 1 se:

LC_{50} a 96 ore (per i pesci) ≤ 1 mg/l e/o

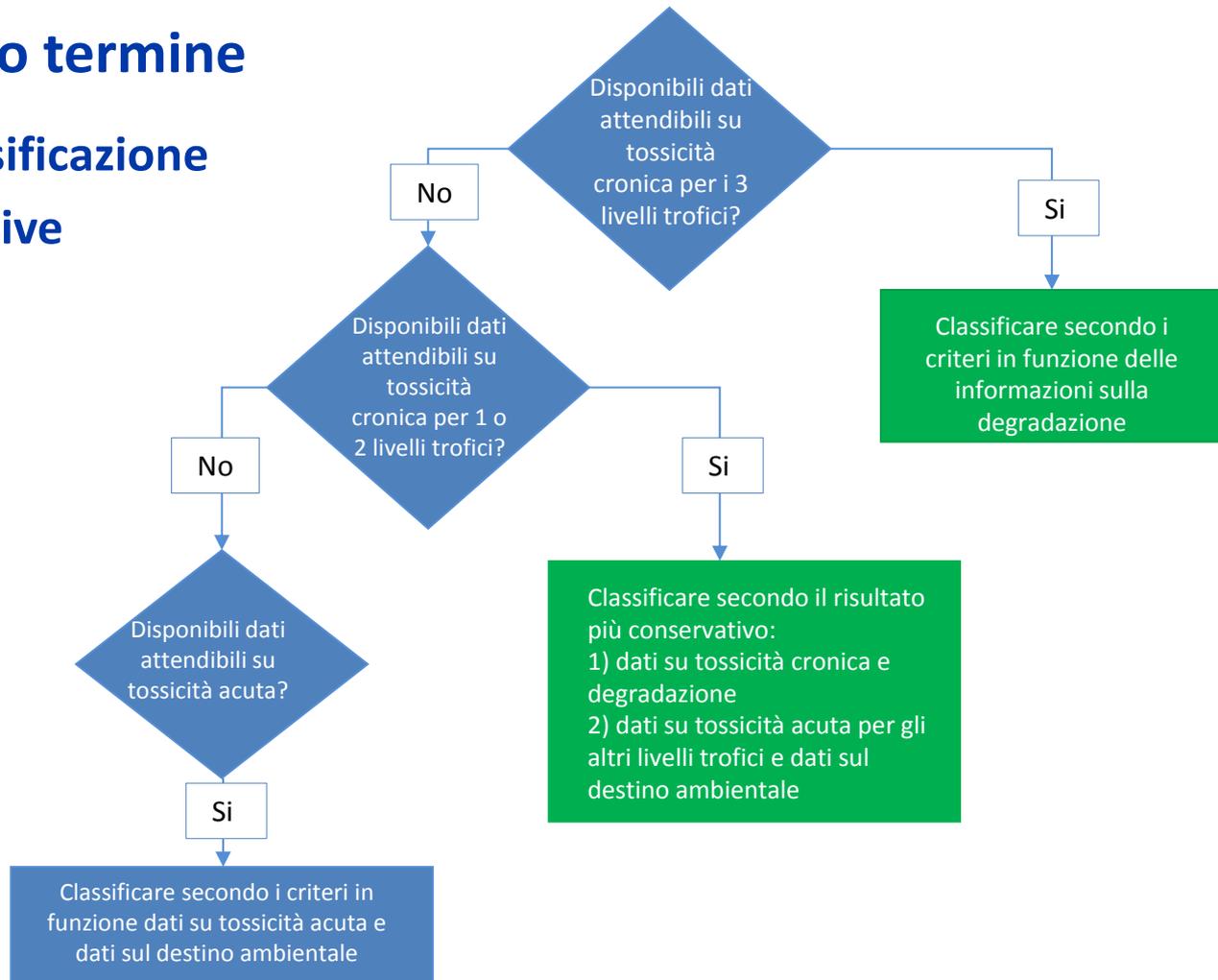
EC_{50} a 48 ore (per i crostacei) ≤ 1 mg/l e/o

ErC_{50} a 72 o 96 ore (per le alghe) ≤ 1 mg/l

Criteri di classificazione delle sostanze

Pericolo a lungo termine

Procedura di classificazione per tappe successive



Criteri di classificazione delle sostanze

Pericolo a lungo termine

Dati sulla tossicità cronica

| Categorie | Sostanze non rapidamente degradabili | Sostanze rapidamente degradabili |
|-----------|--|--|
| | NOEC o EC _x (pesci, e/o crostacei e/o alghe) | NOEC o EC _x (pesci, e/o crostacei e/o alghe) |
| 1 | ≤ 0,1 mg/l | ≤ 0,01 mg/l |
| 2 | > 0,1 fino a ≤ 1 mg/l | > 0,01 fino a ≤ 0,1 mg/l |
| 3 | | > 0,1 fino a ≤ 1 mg/l |

Criteri di classificazione delle sostanze

Pericolo a lungo termine

Dati sulla tossicità acuta e sul destino ambientale della sostanza

| Categorie | CL ₅₀ (pesci) e/o EC ₅₀ (crostacei) e/o ErC ₅₀ (alghe) | E inoltre: |
|-----------|--|---|
| 1 | ≤ 1 mg/l | La sostanza non è rapidamente degradabile e/o BCF determinato per via sperimentale ≥ 500 (o, se non disponibile, log K _{ow} ≥ 4) |
| 2 | > 1 fino a ≤ 10 mg/l | |
| 3 | > 10 fino a ≤ 100 mg/l | |
| 4 | I dati non consentono la classificazione ma sussistono motivi di preoccupazione (es. sostanze scarsamente solubili, per le quali non si registra tossicità acuta fino alle concentrazioni di solubilità, che non sono rapidamente degradabili ed hanno BCF ≥ 500 o log K _{ow} ≥ 4), a meno che altri dati scientifici indichino che la classificazione non è necessaria (es. NOEC > solubilità in acqua o > 1 mg/l) | |

Classificazione delle miscele

1. Usare i dati sperimentali sulla miscela in quanto tale, se disponibili



2. Usare i principi ponte, se applicabili



3. Usare i dati disponibili (pericolo e concentrazione) sui componenti (“somma dei componenti classificati” e/o “formula di additività”)

Classificazione delle miscele quando esistono dati per la miscela in quanto tale

Se sono disponibili dati sperimentali di tossicità (acuta e cronica) per l'ambiente acquatico sulla miscela da classificare



Si applicano gli stessi criteri validi per la classificazione delle sostanze

Attenzione: le prove di degradabilità e di bioaccumulo sulle miscele sono solitamente difficili da interpretare; tali prove sono significative solo per sostanze singole

Nota: il regolamento CLP non richiede che si effettuino nuove sperimentazioni ai fini della classificazione dei pericoli per l'ambiente

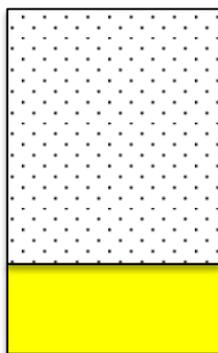
Classificazione delle miscele quando non esistono dati sulla miscela in quanto tale. Principi ponte

Principi ponte si basano sulla somiglianza nella composizione della miscela da classificare con una già classificata in base a risultati di prove sperimentali.

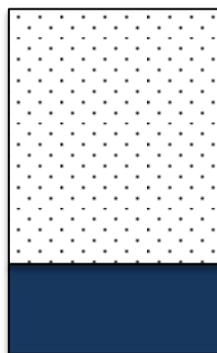
- diluizione
- lotti di produzione
- concentrazione di miscele altamente pericolose
- interpolazione all'interno di una categoria di tossicità
- miscele sostanzialmente simili
- variazione della composizione di una miscela

Principi ponte: diluizione

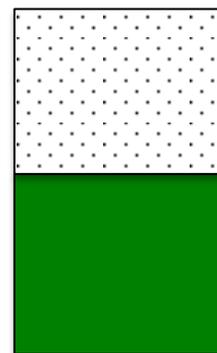
Se una miscela è ottenuta per diluizione di un miscela sottoposta a prova o di una sostanza classificata pericolosa per l'ambiente acquatico con un diluente classificato nella stessa categoria di pericolo o inferiore del componente meno pericoloso, la miscela si classifica come la miscela o la sostanza originaria.



Miscela A
Cronico 1
(testata)



Diluente B
Cronico 2



Miscela C (A+B)
Cronico 1
(non testata)

Classificazione quando esistono dati sui componenti - Metodo della somma

La classificazione è basata sulla definizione di soglie di concentrazione con cui confrontare la somma ponderata delle concentrazioni (in %) dei componenti classificati, attribuendo un peso maggiore (mediante l'applicazione di un **fattore moltiplicatore M**) alla concentrazione dei componenti altamente tossici (classificati nella categoria Acuto 1 e/o nella categoria Cronico 1)

Metodo della somma e fattore M

| Tossicità acuta | Fattore M | Tossicità cronica | Fattore M | |
|---|-----------|---|--|------------------------------------|
| $C(E)L_{50}$ [mg/l] | | NOEC [mg/l] | Componenti non rapidamente degradabili | Componenti rapidamente degradabili |
| $0,1 < C(E)L_{50} \leq 1$ | 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 |
| $0,0001 < C(E)L_{50} \leq 0,001$ | 1000 | $0,00001 < NOEC \leq 0,0001$ | 1000 | 100 |
| Segue per intervalli corrispondenti a un fattore 10 | | Segue per intervalli corrispondenti a un fattore 10 | | |

Componenti rilevanti e valori soglia

I componenti presenti in concentrazioni maggiori o uguale ai valori soglia stabiliti dall'allegato I del regolamento CLP vanno considerati nella classificazione della miscela

| Categoria | Valori soglia % (p/p) |
|---------------------------------|-----------------------|
| Acuto 1 | 0,1/M |
| Cronico 1 | 0,1/M |
| Cronico 2, Cronico 3, Cronico 4 | 1 |

Metodo della somma – Pericolo acuto e a lungo termine

Pericolo acuto

| Somma dei componenti classificati nella categoria: | Miscela classificata nella categoria: |
|--|---------------------------------------|
| Acuto 1 \times M \geq 25% | Acuto 1 |

Pericolo a lungo termine

| Somma dei componenti classificati nella categoria: | Miscela classificata nella categoria: |
|--|---------------------------------------|
| Cronico 1 \times M \geq 25% | Cronico 1 |
| (Cronico 1 \times M \times 10) + Cronico 2 \geq 25% | Cronico 2 |
| (Cronico 1 \times M \times 100) + (Cronico 2 \times 10) + Cronico 3 \geq 25% | Cronico 3 |
| Cronico 1 + Cronico 2 + Cronico 3 + Cronico 4 \geq 25% | Cronico 4 |

Esempio

Classificazione di una miscela quando sono disponibili dati sulla classificazione dei componenti

| Sostanza | Pericolo acuto | Fattore M | Pericolo Cronico | Fattore M | Concentrazione (%) |
|--------------|----------------|-----------|------------------|-----------|--------------------|
| Componente 1 | Acuto 1 | 10 | Cronico 1 | 10 | 1 |
| Componente 2 | Acuto 1 | 1 | NC | - | 3 |
| Componente 3 | NC | - | Cronico 2 | - | 10 |
| Componente 4 | NC | - | Cronico 3 | - | 10 |
| Componente 5 | NC | - | NC | - | 10 |
| Componente 6 | NC | - | NC | - | 66 |

NC = Non classificato

Esempio

Classificazione pericolo acuto

| Sostanza | Pericolo acuto | Fattore M | Pericolo Cronico | Fattore M | Concentrazione (%) |
|--------------|----------------|-----------|------------------|-----------|--------------------|
| Componente 1 | Acuto 1 | 10 | Cronico 1 | 10 | 1 |
| Componente 2 | Acuto 1 | 1 | NC | - | 3 |
| Componente 3 | NC | - | Cronico 2 | - | 10 |
| Componente 4 | NC | - | Cronico 3 | - | 10 |
| Componente 5 | NC | - | NC | - | 10 |
| Componente 6 | NC | - | NC | - | 66 |

$$\sum (\text{Acuto } 1 \times M) \geq 25\%$$

$$(1 \times 10) + (3 \times 1) = 13 < 25\%$$



La miscela non è classificata in funzione del pericolo acuto per l'ambiente acquatico.

Esempio

Classificazione pericolo
a lungo termine

Step 1:

$$\sum (\text{Cronico 1} \times M) \geq 25\%$$

$$(1 \times 10) = 10 < 25\%$$

Step 2:

$$\sum (\text{Cronico 1} \times M \times 10) + \sum \text{Cronico 2} \geq 25\%$$

$$(1 \times 10 \times 10) + 10 = 110 > 25\%$$



La miscela è classificata nella categoria 2 pericolo a lungo termine per l'ambiente acquatico.

| Sostanza | Pericolo acuto | Fattore M | Pericolo Cronico | Fattore M | Concentrazione (%) |
|--------------|----------------|-----------|------------------|-----------|--------------------|
| Componente 1 | Acuto 1 | 10 | Cronico 1 | 10 | 1 |
| Componente 2 | Acuto 1 | 1 | NC | - | 3 |
| Componente 3 | NC | - | Cronico 2 | - | 10 |
| Componente 4 | NC | - | Cronico 3 | - | 10 |
| Componente 5 | NC | - | NC | - | 10 |
| Componente 6 | NC | - | NC | - | 66 |

Classificazione quando esistono dati sui componenti - Formule di additività

Le miscele possono essere costituite da componenti classificati e altri componenti, per i quali sono disponibili dati sperimentali adeguati sulla tossicità.

Quando sono disponibili dati adeguati sulla tossicità per più di un componente della miscela, la tossicità complessiva di tali componenti viene calcolata applicando le formule di additività.

Attenzione: se sono note le classificazione dei componenti le formule di additività non vanno utilizzate!

Formule di additività

Dati basati sulla tossicità acuta per l'ambiente acquatico

$$\frac{\sum c_i}{C(E)L_{50m}} = \sum \frac{c_i}{n C(E)L_{50i}}$$

C_i = concentrazione del componente i (% in peso)
 $C(E)L_{50i}$ = CL_{50} o CE_{50} per il componente i (mg/l)
 n = numero di componenti, i varia da 1 a n
 $C(E)L_{50m}$ = $C(E)L_{50}$ della frazione di miscela costituita da componenti per i quali esistono dati sperimentali (mg/l)

La tossicità calcolata può essere impiegata per classificare la frazione della miscela in una categoria di pericolo acuto, che viene poi utilizzata applicando il metodo della somma

Formule di additività

Dati basati sulla tossicità cronica per l'ambiente acquatico

$$\frac{\sum C_i + \sum C_j}{EqNOEC_m} = \sum \frac{C_i}{NOEC_i} + \sum \frac{C_j}{0,1 \cdot NOEC_j}$$

C_i = concentrazione del componente i rapidamente degradabile (% in peso)

C_j = concentrazione del componente j non rapidamente degradabile (% in peso)

$NOEC_i$ = NOEC (o altre misure di tossicità cronica) per il componente i rapidamente degradabile (mg/l)

$NOEC_j$ = NOEC (o altre misure di tossicità cronica) per il componente j non rapidamente degradabile (mg/l)

n = numero di componenti, i e j variano da 1 a n

$EqNOEC_m$ = NOEC equivalente della frazione di miscela costituita da componenti per i quali esistono dati sperimentali (mg/l)

La tossicità equivalente così calcolata può essere impiegata per classificare la frazione della miscela in una categoria di pericolo a lungo termine, che viene poi impiegata per applicare il metodo della somma

Esempio

Classificazione di una miscela per il pericolo a lungo termine - Uso combinato della formula di additività e del metodo della somma

| Sostanza | Concentrazione (%) | Tossicità cronica (mg/l) | Rapidamente degradabile | Classificazione pericolo a lungo termine |
|--------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|--|
| Componente 1 | 15 | NOEC (28d, pesci) = 4.1 | Si | - |
| | | NOEC(21d, crostacei) = 0,13 | | |
| Componente 2 | 5 | NOEC (72h, alghe) = 0,8 | No | - |
| Componente 3 | 80 | - | - | Cronico 3 |

Formula di additività per i componenti non classificati

$$\frac{a_i c_i + a_j c_j}{EqNOEC_m} = a_i \frac{c_i}{NOEC_i} + a_j \frac{c_j}{0,1 \cdot NOEC_j} \quad \frac{20}{EqNOEC_m} = \frac{15}{0,13} + \frac{5}{0,1 \cdot 0,8}$$

EqNOEC_m = 0,11 mg/l  La parte di miscela (20%) costituita dai componenti 1 e 2 con dati sulla tossicità cronica, è classificata nella categoria Cronico 3.

Esempio

| Componenti | Concentrazione (%) | Classificazione pericolo a lungo termine |
|--|--------------------|--|
| Parte di miscela formula di additività | 20 | Cronico 3 |
| Componente 3 | 80 | Cronico 3 |

Metodo della somma

Cronico 1: $\sum (\text{Cronico 1} \times M) \geq 25\%$

0% Non classificata

Cronico 2: $\sum (\text{Cronico 1} \times M \times 10) + \sum \text{Cronico 2} \geq 25\%$

$10 \times 0\% + 0\% = 0\%$ Non classificata

Cronico 3: $\sum (\text{Cronico 1} \times M \times 100) + \sum (\text{Cronico 2} \times M \times 100) + \sum \text{Cronico 3} \geq 25\%$

$100 \times 0\% + 10 \times 0\% + 20\% + 80\% = 100\%$ Classificata

Classificazione quando non sono disponibili informazioni su alcuni componenti

- ❑ la miscela non può essere classificata in modo definitivo
- ❑ ci si basa solo sui componenti noti, indicando sull'etichetta e nella SDS
 - “contiene il x % di componenti di cui è ignoto il pericolo per l'ambiente acquatico”

Comunicazione del pericolo

Elementi dell'etichetta

| Pericolo acuto per l'ambiente acquatico Categoria Acuto 1 | |
|--|--|
| Pittogramma |  |
| Avvertenza | Attenzione |
| Indicazione di pericolo | H400: Altamente tossico per gli organismi acquatici |
| Consiglio di prudenza - Prevenzione | P273: non disperdere nell'ambiente |
| Consiglio di prudenza - Reazione | P391: raccogliere la fuoriuscita |
| Consiglio di prudenza - Smaltimento | P501: Smaltire il prodotto/recipiente in conformità alla regolamentazione locale/regionale/nazionale/internazionale (da specificare) |

Comunicazione del pericolo

Elementi dell'etichetta

Pericolo a lungo termine per l'ambiente acquatico

| | Cronico 1 | Cronico 2 | Cronico 3 | Cronico 4 |
|-------------------------------------|---|--|--|---|
| Pittogramma |  |  | Nessun pittogramma | Nessun pittogramma |
| Avvertenza | Attenzione | Nessuna avvertenza | Nessuna avvertenza | Nessuna avvertenza |
| Indicazione di pericolo | H410: Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata | H411: Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata | H412: Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata | H413: Può essere nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata |
| Consiglio di prudenza - Prevenzione | P273 | P273 | P273 | P273 |
| Consiglio di prudenza - Reazione | P391 | P391 | | |
| Consiglio di prudenza - Smaltimento | P501 | P501 | P501 | P501 |

Pericoloso per lo strato di ozono

Una sostanza è classificata come pericolosa per lo strato di ozono (Categoria 1) se, in base ai dati disponibili relativi alle sue proprietà e al suo destino e comportamento ambientali, può presentare un pericolo per la struttura e/o la funzione dello strato di ozono della stratosfera.

Rientrano in questa definizione le sostanze elencate nell'allegato I del Regolamento europeo n. 1005/2009 sulle sostanze che riducono lo strato di ozono.

Le miscele sono classificate pericolose per lo strato di ozono (Categoria 1) in base alla concentrazione ($\geq 0,1\%$) della sostanza o delle sostanze in esse contenute classificate come pericolose per lo strato di ozono

Pericoloso per lo strato di ozono

Elementi dell'etichetta

| Pericoloso per lo strato di ozono Categoria 1 | |
|--|--|
| Pittogramma |  |
| Avvertenza | Attenzione |
| Indicazione di pericolo | H420: Nuoce alla salute pubblica e all'ambiente distruggendo l'ozono dello strato superiore dell'atmosfera |
| Consiglio di prudenza | P502: Chiedere informazioni al produttore o fornitore per il recupero/riciclaggio |

Documenti di orientamento ECHA

- Guida introduttiva al regolamento CLP (versione 3.0, gennaio 2019)
- Guida per l'applicazione dei criteri CLP (versione 5.0, luglio 2017)
- Guida all'etichettatura e all'imballaggio a norma del regolamento CE n.1272/2008 (versione 4.0, marzo 2019)
- <https://echa.europa.eu/it/regulations/clp/understanding-clp>

Grazie per l'attenzione

debora.romoli@isprambiente.it