



Ferruccio Trifirò

COS'È IL PERICOLO CHIMICO PER LA NUOVA NORMATIVA CLP?

La nuova normativa europea sulla classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze chimiche pericolose e delle loro miscele avrà un grosso impatto su tutte le altre leggi esistenti sugli effetti sulla salute, sulla sicurezza e sull'ambiente delle sostanze chimiche. Non solo cambierà il criterio di identificazione del pericolo, ma aumenteranno le classi di sostanze pericolose e le sostanze e le miscele caratterizzate da un pericolo più grave. Questa normativa influenzerà senz'altro il Reach, che dovrà di conseguenza essere modificato.

È entrata in vigore il 20 gennaio 2009 la nuova normativa europea CLP (Classification, Labelling and Packaging) [1-2] sulla classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze pericolose, che ha lo scopo di uniformare la legislazione europea con quella delle Nazioni Unite GHS (United Nations Globally Harmonised System). Questa normativa diventerà operativa per le sostanze pure il 1° dicembre 2010 e per le miscele il 1° giugno 2015 e sostituirà la direttiva per le sostanze pure la 67/548/EEC e quella per le miscele la 1999/45/EEC, dopo un periodo di transizione. Questa normativa indicherà quali sono le sostanze pericolose, come riconoscerle e come comunicare la loro pericolosità e dovrà armonizzare il sistema di classificazione delle sostanze pericolose in Europa con quello di tutto il mondo. Inoltre questa normativa avrà senz'altro una ricaduta sul Reach, sulla direttiva Seveso, sulla normativa sui rifiuti e sul decreto legislativo 81 sulla salute e sicurezza sul lavoro [3-7]. Sarà qui di seguito presentata la nuova normativa mettendo in evidenza le differenze sulla definizione delle classi di pericolo con la legislazione attuale.

Cos'è il pericolo chimico?

Quando si parla di pericolo chimico si intende quello delle sostanze pure, delle loro miscele (preparati) e soluzioni e degli articoli che le contengono (ad esempio toner): per semplificazione, qui di seguito si parlerà solo di sostanze chimiche. Il pericolo chimico s'incontra nella produzione, nella manipolazione, nel trasporto, nell'uso, nell'immagazzinamento, nella messa in discarica delle sostanze chimiche e nel trattamento dei rifiuti che le contengono. È possibile individuare un pericolo intrinseco delle sostanze, un pericolo dovuto ad un loro uso non corretto o ad un loro uso prolungato, un pericolo dovuto al loro particolare stato fisico, un pericolo dovuto alla presenza di altre sostanze incompatibili eventualmente messe a contatto, un pericolo dovuto alla formazione di perossidi a seguito di lunghi tempi di immagazzinamento ed un pericolo dovuto all'interazione con l'acqua o l'ossigeno, sostanze ubiquitarie. Esistono quattro tipi di proprietà delle sostanze che permettono di prevedere il pericolo chimico: le proprietà chimico-fisiche che possono minare la sicurezza delle persone, delle apparecchiature e degli ambienti che le contengono, le

proprietà tossiche a breve termine (corrosione, irritazione e sensibilizzazione) che possono minare la sicurezza e la salute delle persone, le proprietà tossiche a breve, medio e lungo termine che possono danneggiare la salute delle persone ed, infine, proprietà diverse che possono provocare danni all'ambiente. La futura normativa caratterizzerà in maniera differente rispetto a quella attuale questi tipi di pericolo.

La caratterizzazione attuale delle sostanze pericolose

Ci sono attualmente 15 categorie di pericolo ben definito e poi c'è un pericolo meno caratterizzato che si incontra durante l'uso di sostanze chimiche dovuto sempre alle loro proprietà chimico-fisiche e di tossicità. È possibile, in base alle leggi attuali, individuare tre diversi gruppi di sostanze sulla base della metodologia di caratterizzazione del loro pericolo:

1) le sostanze che sono intrinsecamente pericolose, le quali sono caratterizzate da un pittogramma che identifica la categoria di pericolo, da un simbolo (O, F, Xn ecc.), da una frase di rischio R e consigli di prudenza S. Queste categorie di pericolo sono 15 e sono le seguenti: esplosivi, comburenti, infiammabili, facilmente infiammabili, estremamente infiammabili, corrosivi, irritanti, sensibilizzanti, molto tossiche, tossiche, nocive, cancerogene, mutagene, influenzanti il sistema riproduttivo e dannose per l'ambiente;

2) le sostanze che possono diventare pericolose durante l'uso, il cui pericolo rientra in una delle 15 categorie sopra definite, ma che non hanno un pittogramma che identifica la categoria di pericolo, ma hanno solo una frase di rischio e consigli di prudenza. Queste sono le sostanze e i preparati che possono esplodere durante l'uso (R1, R4, R5, R6, R14, R16, R19, R44), che possono diventare infiammabili (R18, R30), che possono diventare tossici o molto tossici a breve e medio termine (R29, R31, R32), per i quali l'esposizione ai loro vapori può provocare danni ai polmoni, secchezza e screpolature alla pelle (R65, R66, R67) o che possono diventare tossiche a lungo termine (R33, R64);

3) esiste una terza classe di sostanze il cui pericolo non è identificato né da pittogramma, né da frasi di rischio, che non rientra nei precedenti 15 ben codificati, che deriva dal modo in cui sono utilizzate o presenti nel luogo di lavoro e dipende comunque dalle loro proprietà chimico-fisiche o tossicologiche. Fra queste sostanze si possono individuare le seguenti: quelle che possono diventare pericolose per il loro stato fisico (gas compressi, polveri o aerosol), o per reazione accidentale con altre sostanze incompatibili, o per reazione con se stesse, o per formazione di perossidi a causa di un lungo immagazzinamento. Alcune di queste sostanze sono già considerate pericolose in base all'attuale regolamentazione sui trasporti.

La nuova normativa CLP

La nuova normativa ha cambiato diversi aspetti della caratterizzazione del pericolo di una sostanza o di una miscela, a partire dai pittogrammi e da tutta la terminologia coinvolta, ma soprattutto ha introdotto nuove tipologie di pericolo ed ha modificato il grado di pericolosità delle sostanze.

Innanzitutto le attuali categorie di pericolo saranno in futuro chiamate classi, all'interno di ogni classe ci sarà una suddivisione in categorie, che indicheranno una pericolosità decrescente, individuata da un pittogramma che può essere diverso o può essere assente in quelle meno pericolose, dalla presenza di una frase di avvertenza (questa è una novità) che può essere la parola pericolo o attenzione a seconda della gravità del pericolo e da un'indicazione di pericolo che sostituirà la vecchia frase di rischio (da notare che la parola pericolo è più corretta di rischio) che indica la natura del pericolo ed anche la sua gravità. Le indicazioni di pericolo saranno identificate dalla lettera H (hazard) seguita da un numero e da una breve definizione del tipo di pericolo che sostituirà le attuali frasi R (risk) e saranno introdotti anche consigli di prudenza P (precautionary) che sostituiranno le vecchie frasi S (safety).

La nuova normativa ha portato le classi di pericolo (ex categorie) per la sicurezza da 5 a 16 e queste sono: esplosivi, gas infiammabili, aerosol infiammabili, liquidi infiammabili, solidi infiammabili, gas comburenti, liquidi comburenti, solidi comburenti, liquidi piroforici, solidi piroforici, gas sotto pressione, sostanze autoreattive, sostanze autoriscaldanti, sostanze che in contatto con l'acqua sviluppano gas infiammabili, perossidi organici e sostanze corrosive per i metalli. Le classi di pericolo per la salute e la sicurezza sono sempre tre e sono: irritazione oculare, sensibilizzazione delle vie respiratorie o della pelle, corrosione/irritazione della pelle. Le sostanze pericolose per la salute sono passate da 6 a 7 ed alcune di queste hanno cambiato nome e sono: quelle che presentano tossicità acuta, sostanze cancerogene, mutagene, influenzanti il sistema riproduttivo, sostanze a

classificazione	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3
Pittogramma			
Frase di avvertenza	Pericolo	Pericolo	Attenzione
Indicazioni di pericolo	H224 altamente Infiammabile	H225 facilmente Infiammabile	H226 Infiammabile
Criterio di Caratterizzazione	Flash point <23°C Teb <35°C	Flash point <23°C Teb >35°C	Flash point >23°C e <63°C

Tab. 1 - Liquidi e vapori infiammabili

CHIMICA & SICUREZZA

tossicità specifica verso organi bersaglio (a seguito di singola esposizione), sostanze con tossicità specifica per organi bersaglio (a seguito di esposizione ripetuta) e sostanze tossiche a seguito di aspirazione. Le classi di sostanze pericolose per l'ambiente sono solo quelle tossiche per il sistema acquatico e quelle che influenzano lo strato di ozono, classe di pericolo, quest'ultima, valida solo per l'Europa. Nelle Tab. 1-4, per esempio, sono riportate alcune classi di pericolo con le loro categorie ed anche i criteri di caratterizzazione della gravità del pericolo ed è quest'ultimo l'aspetto che provocherà maggiori cambiamenti in tante altre normative a partire dal Reach.

La scala di pericolosità all'interno delle singole classi è costruita in base alle concentrazioni delle sostanze pericolose nella miscela o al loro grado di tossicità (DL_{50} , CL_{50}) con dati ottenuti da sperimentazione animale ed umana e metodi QSAR, o di pericolo chimico-fisico (ad esempio temp. di flash point). Nelle Tab. 1 e 2 sono riportati i valori di soglia per le diverse categorie di pericolo per i liquidi infiammabili e per la tossicità acuta orale per la nuova normativa CLP. Dalla Tab. 1

diminuite o eliminate alcune soglie specifiche di concentrazione e quindi soluzioni diluite che attualmente non sono considerate pericolose per la salute e per l'ambiente lo saranno in futuro. Per esempio nel sistema attuale una miscela che contiene una sostanza con tossicità sul sistema riproduttivo di categoria 1 con concentrazione $>0,5\%$ si classifica come la sostanza, mentre nella futura normativa questo valore scenderà allo $0,3\%$, e per la categoria 3 diminuirà dal 5 al 3% . Una miscela che contiene sostanze corrosive per gli occhi e per la pelle si classifica come tale se la sua concentrazione è $>10\%$, nella futura normativa lo sarà per valori $>3\%$.

Come si caratterizzerà il pericolo a seguito della nuova normativa CLP?

A seguito dell'applicazione di questa nuova normativa sarà possibile individuare, per il metodo con il quale viene caratterizzato il pericolo, quattro gruppi di sostanze pericolose:

- 1) le sostanze a più elevato grado di pericolo che sono caratterizzate da un pittogramma, un'indicazione di pericolo ed hanno come frase di avvertenza la parola "pericolo";
- 2) le sostanze che sono caratterizzate da un pittogramma, un'indicazione di pericolo ed hanno come frase di avvertenza la parola "attenzione" (le sostanze che appartengono a questo gruppo presentano un minore grado di pericolosità rispetto al primo gruppo);
- 3) un gruppo costituito da solo 4 categorie di sostanze (una nella classe degli esplosivi, una nella classe dei gas infiammabili, una nella classe della tossicità per la riproduzione ed una nell'ambiente) che non sono caratterizzate da un pittogramma, ma hanno solo un'indicazione di pericolo;

Classificazione	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4
Pittogramma				
Frase avvertenza	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Pericolo
Indicazione di pericolo	H300 Letale se ingerito	H300 Letale se ingerito	H301 Tossico se ingerito	H 302 Nocivo se ingerito
Valori di soglia LD_{50}	$<5\text{mg/Kg}$	$>5\text{mg/Kg}$ e $<50\text{mg/Kg}$	$>50\text{mg/Kg}$ e $<300\text{mg/Kg}$	$>300\text{mg/kg}$ e $<2000\text{mg/Kg}$

Tab. 2 - Sostanze con tossicità orale acuta

si può evincere che in futuro saranno considerati altamente infiammabili i liquidi che hanno un flash point $<23\text{ }^\circ\text{C}$, mentre attualmente lo sono quelli che hanno un flash point $<0\text{ }^\circ\text{C}$, e quindi aumenteranno il numero di liquidi e vapori considerati altamente infiammabili. Dalla Tab. 2 si può dedurre che i valori di DL_{50} che individuano le diverse categorie di tossicità acuta orale sono diversi dagli attuali e le sostanze che saranno considerate altamente tossiche avranno un $DL_{50}<25\text{ mg/kg}$, mentre nell'attuale normativa lo sono quelle che hanno $DL<5\text{ mg/kg}$, quindi aumenteranno anche le sostanze considerate con tossicità acuta orale di maggiore gravità. Queste variazioni ci saranno anche per la tossicità acuta cutanea ed inalatoria. Inoltre per le miscele sono state

	Categoria 1A	Categoria 1B	Categoria 2
Pittogramma			Nessun pittogramma
Frase di avvertenza	pericolo	attenzione	Nessuna avvertenza
Indicazione di pericolo	H360 Può nuocere alla fertilità	H361 Sospetto di nuocere alla fertilità	H362 Può essere nocivo per i lattanti
Concentrazione limite in miscele	$>0,3\%$	$>0,3\%$	$>3\%$

Tab. 3 - Sostanze che influenzano il sistema riproduttivo

Classificazione	Categoria A	Categoria B	Categoria C e D	Categoria E e F
Pittogramma				
Frase di avvertenza	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Attenzione
Indicazione di pericolo	H240 rischio di esplosione se riscaldati	H241 Rischio di incendio ed esplosione se riscaldati	H242 rischio di incendio se riscaldati	H242 rischio di incendio se riscaldati

Tab. 4 - Perossidi organici

lo, e sono le sostanze nelle singole classi con il minor grado di pericolo;

- una quarta classe di sostanze che nella legislazione attuale hanno una frase di rischio, ma che non sono state prese in considerazione dalla nuova normativa. Queste sono in gran parte le sostanze il cui pericolo è dovuto ad un loro cattivo o lungo uso e quelle che influenzano il buco dell'ozono. Queste sostanze sono state inserite in un elenco addizionale valido solo per la Comunità Europea e prendono come indicazione di pericolo le lettere EUH seguita da zero e dallo stesso numero dell'attuale frase di rischio (per esempio EH001 per R1 o EUH059 per R59). Non è chiaro se questo elenco sparirà nel corso degli anni, per essere inglobato nella precedente classificazione;
- rimangono alcune sostanze pericolose il cui pericolo non è ben caratterizzato e queste sono essenzialmente quelle il cui pericolo è dovuto a seguito di un loro cattivo uso o di un lungo immagazzinamento.

Conclusioni

Con la nuova normativa CLP diminuiranno le sostanze per le quali il pericolo non è ben caratterizzato ed in particolare sono state meglio caratterizzate le sostanze il cui pericolo è dovuto al loro stato fisico o alla reattività. È stato aggiunto un nuovo pericolo, quello della corrosione dei metalli, importante per il trasporto delle sostanze chimiche. Nell'attuale legislazione la gravità del pericolo è individuata dalla presenza di classi diverse (ad esempio altamente infiammabile, infiammabile, oppure molto tossico, tossico, nocivo ecc.) mentre nella futura legislazione all'interno di ogni classe di pericolo ci saranno diverse

categorie o suddivisioni con pericolo decrescente (ci sono anche nella legislazione attuale per la cancerogenesi, mutagenesi e tossicità per la riproduzione). Paragonando le due diverse legislazioni si può vedere che sostanze che prima appartenevano a classi di pericolo diverse appartengono ora alla stessa classe, e che la scala di pericolosità è cambiata sia per le sostanze pure che per le miscele, con la conseguenza di aumentare il numero di sostanze e di miscele che saranno classificate con pericolo più grave. Ci sono diversi casi in cui non è possibile trovare una corrispondenza fra le nuove indicazioni di pericolo e le vecchie frasi di rischio,

specialmente per le tipologie di pericolo legate alla sicurezza (per esempio le sostanze che non possono essere trasportate perché esplosive e per diversi casi di pericolo per un loro uso non corretto). Questa nuova normativa influenzerà la disciplina Seveso, che definisce le regole per la sicurezza negli stabilimenti, in quanto aumenteranno le sostanze che hanno elevata tossicità, influenzerà il D.Lgs. 81/2008, per la necessità di formare ed informare i lavoratori sulla nuova normativa e di aggiornare la segnaletica di sicurezza, ma soprattutto interagirà fortemente con il Reach, dovendosi di conseguenza modificare la scheda di sicurezza.

Nei prossimi mesi andranno progressivamente rielaborate le schede di sicurezza, che dovranno tener conto delle novità sostanziali (ad esempio nuove classi di pericolo, frasi di pericolo e consigli di prudenza) definite dal CLP ed interfacciate con le disposizioni Reach. La nuova normativa dovrà subito essere utilizzata nel flusso informazioni nella catena di approvvigionamento all'interno dell'applicazione del Reach. Infine è in preparazione l'implementazione del Reach per tenere conto delle linee guida per l'applicazione della nuova normativa CLP. Anche le etichette relative delle singole sostanze e miscele andranno conseguentemente rinnovate (ad esempio per i nuovi pittogrammi per la comunicazione del rischio).

Come conseguenza di tale processo di armonizzazione dei criteri di classificazione ed etichettatura, le ricadute positive per le imprese si concretizzeranno, a fronte della validità a livello universale dei criteri del CLP, in una facilitazione negli interscambi a livello mondiale e non solo europeo.

Bibliografia

- <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:235:0001:0439:IT:PDF>
- M. Livi, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(3), 100.
- www.assicconline.it/menu/REACH/Convegni/documents/TOLENTINO_CLP_GHS_03_04_2009_1a_Conf.PDF?PHPSESSID=e206ba3905e37ca80685e6bb1dedbc99
- [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_search_view/F27E9EFA917E36CC12575E50036589A/\\$File/tc125.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_search_view/F27E9EFA917E36CC12575E50036589A/$File/tc125.pdf)
- www.iss.it/binary/cnsc/cont/Rubbiani.pdf
- www.iss.it/binary/spps/cont/DI%20PROSPERO%20classificazione.1213268148.pdf
- <http://agronotizie.imagelinetwork.com/normativa/regolamento-clp-l-europa-e-pronta-per-l-armonizzazione-mondiale-06881.cfm>