

LINEE GUIDA
PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DEI BAGNI
GALVANICI E LA VERIFICA DI
ASSOGGETTABILITA' AL D.LGS. 105/2015

Versione approvata nel Coordinamento
nazionale del 06 giugno 2024

Scopo del documento

Scopo del presente lavoro è fornire gli elementi di base per procedere con la classificazione delle miscele utilizzate negli impianti che effettuano trattamenti galvanici, mediante l'applicazione dei criteri definiti dal Regolamento (CE) 1907/2006 (REACH) e dal Regolamento (CE) n.1272/2008 (CLP) al fine di verificare l'eventuale assoggettabilità al D.Lgs.105/2015 (normativa "Seveso"). In tal senso l'utilità del documento è duplice: per gli ispettori al fine della verifica di assoggettabilità in fase di controllo, e per i Gestori degli impianti galvanici come supporto per l'analisi di rischio connesso con la detenzione delle sostanze pericolose presenti in stabilimento (analisi di sicurezza, rapporti di sicurezza), nonché per l'analisi di rischio chimico delle stesse sostanze. Resta inteso che le criticità evidenziate nella valutazione di alcune classificazioni contenute nella presente linea guida sono da intendersi come indicative e ricognitive per una corretta valutazione del rischio presente nello stabilimento. Eventuali adeguamenti al progresso tecnico dei regolamenti europei, devono essere considerati nelle classificazioni proposte nelle linee guida, fermo restando la necessità di approcci cautelativi locali, sempre nel rispetto della normativa applicabile. Il documento è articolato in un documento principale in cui sono contenuti i principi generali; invece, negli allegati ci sono gli approfondimenti che possono essere consultati a seconda delle necessità e dell'interesse. Nell'allegato **A** sono descritti i trattamenti galvanici. L'allegato **F2** riporta le classificazioni CLP finali dei bagni galvanici esaminati, le categorie Seveso e i limiti quantitativi di riferimento per gli stabilimenti di soglia inferiore e soglia superiore. Chi è interessato alla classificazione delle singole sostanze utilizzate, deve riferirsi all'allegato **C**. I fattori **M** e i valori ecotossicologici che determinano i loro valori sono riportati nell'allegato **E**.

Le valutazioni dei dati di tossicità acuta sono riportati nell'allegato **F3**, le valutazioni dei dati ecotossicologici dei dossier di registrazione sono riportati nell'allegato **D**. Nell'allegato **B** sono riportate le considerazioni sulla scelta del dato tossicologico per la classificazione della miscela e sulla valutazione dello stato fisico per la via di esposizione inalatoria. I calcoli e le valutazioni per le classificazioni CLP dei singoli bagni sono riportati nell'allegato **F1** e nel documento principale per i bagni al cianuro e al triossido di cromo che sono stati scelti come bagni di riferimento per illustrare i concetti generali. Nell'allegato **G** sono riportate le possibili sanzioni applicabili per il Regolamento REACH e CLP

Autori

Gruppo di lavoro istituito nell'ambito del Coordinamento per l'uniforme applicazione sul territorio nazionale di cui all'art. 11 D.Lgs.105/2015:

Domenico Marchesini – Arpa Lombardia (coordinatore del gruppo di lavoro)
Francesca Bellamino – Arpa Piemonte
Chiara Carpegna – Arpa Piemonte
Fausta Delli Quadri – ISPRA
Carlo Ferrari - Arpa Veneto
Giuseppe Petrosino – Regione Piemonte
Cristina Pizzitola – Arpa Lombardia
Lionello Attias – Istituto Superiore di Sanità
Ida Marcello – Istituto Superiore di Sanità
Francesca Marina Costamagna – Istituto Superiore di Sanità

Si ringrazia per il contributo al lavoro di revisione degli allegati:

Marco Paolo Chieragatti – ARPA Lombardia
Miriam Assunta Ruggeri – ARPA Lombardia

SOMMARIO

PREMESSA.....	5
1. DISTRIBUZIONE NAZIONALE DELLE ATTIVITÀ GALVANICHE SOGGETTE AL D.LGS. 105/2015	6
2. I TRATTAMENTI GALVANICI	10
3. LA CLASSIFICAZIONE DEI BAGNI GALVANICI AI SENSI DEL D.LGS 105/2015.....	13
3.1. I pericoli per la salute	13
3.1.1. I criteri per determinare la tossicità acuta	15
3.1.2. I criteri per determinare la tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola)	21
3.2. I pericoli per l'ambiente	22
3.2.1. I criteri per determinare la tossicità acuta e cronica per l'ambiente acquatico.....	23
4. I RIFIUTI DELLE ATTIVITÀ GALVANICHE.....	27
5. INDICAZIONI SULLA QUALITÀ DEI DATI SPERIMENTALI UTILIZZATI PER LA CLASSIFICAZIONE DELLE MISCELE	31
5.1. L'attendibilità delle prove sperimentali: il KLIMISCH SCORE	32
5.2. I controlli di conformità dell'ECHA sulle registrazioni delle sostanze	34
5.3. Adeguatezza dei dati tossicologici.....	35
6. CLASSIFICAZIONE DEI BAGNI GALVANICI – ASSOGGETTABILITÀ AL D.LGS.105/2015	37
7. LA COMPOSIZIONE DEI BAGNI GALVANICI	39
7.1. Bagni di triossido di cromo	39
7.1.1. La tossicità acuta e la tossicità per organi bersaglio dei bagni di cromo triossido	40
7.1.2. L'ecotossicità dei bagni CROMO triossido	49
7.1.3. Classificazione combureenza della miscela.....	50
7.1.4. Tabella riassuntiva per la verifica di assoggettabilità al D.lgs 105/2015 dei bagni al Cromo.....	50
7.2. I bagni contenenti cianuri.....	51
7.2.1. Considerazioni sui complessi	52
7.2.2. La tossicità acuta e la tossicità per organi bersaglio dei bagni contenenti cianuri (ramatura)	54
7.2.3. L'ecotossicità dai bagni contenenti cianuri (ramatura).....	67
7.2.4. Tabella riassuntiva per la verifica di assoggettabilità al D.Lgs. 105/2015 dei bagni ai cianuri di rame e di sodio 67	
8. INDICAZIONI SULLE SCHEDE DATI DI SICUREZZA	68
INDICAZIONI SULLA VERIFICA DELL'ASSOGGETTABILITÀ AL D.LGS.105/2015.....	71
9. PER UN IMPIANTO GALVANICO	71
10. BIBLIOGRAFIA.....	73
11. DEFINIZIONI	74
12. ACRONIMI	75

ELENCO ALLEGATI:

ALLEGATO A – TRATTAMENTI GALVANICI

ALLEGATO B – CONSIDERAZIONI SULLA SCELTA DEL DATO TOSSICOLOGICO E SULLO STATO FISICO PER LA VIA DI ESPOSIZIONE INALATORIA

ALLEGATO C – CLASSIFICAZIONE CLP DELLE SOSTANZE UTILIZZATE NEI BAGNI GALVANICI

ALLEGATO D – VALUTAZIONE DATI ECOTOSSICOLOGICI DEI DOSSIER ECHA

ALLEGATO E - TABELLA RIASSUNTIVA CON I FATTORI M INDIVIDUATI E RELATIVI RIFERIMENTI

ALLEGATO F1 - CALCOLI E VALUTAZIONI PER LA CLASSIFICAZIONE BAGNI GALVANICI

ALLEGATO F2 - TABELLA RIEPILOGATIVA CLASSIFICAZIONE DEI BAGNI GALVANICI

ALLEGATO F3 – VALUTAZIONI CON TOXRTOOL

ALLEGATO G - ALLEGATO G - SANZIONI REACH E CLP

PREMESSA

Il 29 luglio 2015 è entrato in vigore il Decreto Legislativo n. 105 del 26 giugno 2015, recepimento della Direttiva 2012/18/UE sul controllo del pericolo di incidenti rilevanti connessi con sostanze pericolose (c. d. direttiva Seveso III). Il decreto, che abroga il D. Lgs. 334/99, ha introdotto molteplici elementi di novità, tra cui l'armonizzazione del suo Allegato 1 al Regolamento (CE) n. 1272/2008 (noto come Regolamento CLP).

L'Allegato 1 del D. Lgs. 105/2015 individua nella parte 1 le categorie di sostanze e miscele pericolose e nella parte 2 un elenco di sostanze specifiche, con le relative quantità limite per l'assoggettabilità degli stabilimenti. Nelle note 1 e 2 dell'Allegato 1 *“le sostanze e le miscele sono classificate ai sensi del Regolamento (CE) n. 1272/2008. Le miscele sono assimilate alle sostanze pure, purché rientrino nei limiti di concentrazione stabiliti in base alle loro proprietà nel Regolamento (CE) n. 1272/2008 nella nota 1, o nel suo ultimo adeguamento al progresso tecnico, a meno che non sia specificata la composizione in percentuale o non sia fornita un'altra descrizione”*.

Per sostanza e miscela ai sensi dell'art. 2 del Regolamento CLP si intende:

- sostanza: un elemento chimico e i suoi composti, allo stato naturale od ottenuti per mezzo di un procedimento di fabbricazione, compresi gli additivi necessari a mantenerne la stabilità e le impurezze derivanti dal procedimento utilizzato, ma esclusi i solventi che possono essere separati senza compromettere la stabilità della sostanza o modificarne la composizione;
- miscela: una miscela o una soluzione composta di due o più sostanze.

Occorre inoltre rammentare che anche i rifiuti presenti in uno stabilimento galvanico potrebbero rientrare nel campo di applicazione del D.lgs.105/2015, considerata la nota 5 dell'Allegato 1: *“le sostanze pericolose che non sono comprese nel regolamento (CE) n. 1272/2008, compresi i rifiuti, ma che si trovano o possono trovarsi in uno stabilimento e che presentano o possono presentare, nelle condizioni esistenti in detto stabilimento, proprietà analoghe per quanto riguarda la possibilità di incidenti rilevanti, sono provvisoriamente assimilate alla categoria o alla sostanza pericolosa specificata più simile che ricade nell'ambito di applicazione del presente decreto”*.

Il Gestore che detiene sostanze¹ e/o miscele classificate ai sensi del Regolamento CLP ha l'obbligo di verificare se i rispettivi quantitativi superano le soglie previste dal D. Lgs. 105/2015 secondo le regole ivi previste. La fonte principale per conoscere la classificazione di una sostanza o di una miscela è la disponibilità della relativa scheda di dati di sicurezza (SDS), redatta ai sensi dell'Allegato II del REACH.

In merito alle SDS occorre fare presente, sin da subito, che la qualità dei dati in esse contenuti può rappresentare un fattore critico in quanto questi dati influenzano direttamente la classificazione delle sostanze/miscele, tenuto conto che le schede di dati di sicurezza (SDS) sono in genere basate sui fascicoli di registrazione trasmessi all'Agenzia Europea delle Sostanze Chimiche (ECHA) dai registranti. Appare pertanto evidente come, la bontà della classificazione di pericolo di una miscela, possa essere condizionata dalla qualità dei dati contenuti nel fascicolo di registrazione.

Non è inusuale, inoltre, imbattersi in SDS relative alla stessa sostanza pericolosa che presentano classificazioni differenti; in tali casi, è necessario comprendere se si tratta di un mero errore nella redazione della SDS o se viene fatto riferimento a classificazioni diverse che considerano ad esempio differenze nella

¹ Allegato 1 nota 5 del D.lgs 105/2015 5: Le sostanze pericolose che non sono comprese nel regolamento (CE) n. 1272/2008, compresi i rifiuti, ma che si trovano o possono trovarsi in uno stabilimento e che presentano o possono presentare, nelle condizioni esistenti in detto stabilimento, proprietà analoghe per quanto riguarda la possibilità di incidenti rilevanti, sono provvisoriamente assimilate alla categoria o alla sostanza pericolosa specificata più simile che ricade nell'ambito di applicazione del presente decreto.

composizione, o l'eventuale presenza di impurezze che possono contribuire alla classificazione di pericolo della sostanza stessa.

Tutto ciò premesso appare evidente come la materia possa essere oggetto di interpretazioni/errori se non approcciata con un metodo rigorosamente scientifico.

1. DISTRIBUZIONE NAZIONALE DELLE ATTIVITÀ GALVANICHE SOGGETTE AL D.LGS. 105/2015

Il 29° adeguamento della Direttiva 67/548/CEE, recepito in Italia con il decreto del Ministero della Salute 29 febbraio 2006, attuazione della direttiva 2004/74/CE, ha classificato il triossido di cromo (anidride cromica) molto tossico per inalazione a partire da concentrazioni pari o superiori al 7%. Anche i Cianuri² (Sali dell'acido cianidrico) erano molto tossici per le tre vie di esposizione a conc. $\geq 7\%$. Come conseguenza anche le aziende che svolgono cromatura sono rientrate negli obblighi previsti dal D. Lgs. 334/99 integrato e modificato dal D. lgs. 238/2005.

In considerazione del sistema di classificazione introdotto dal Regolamento CLP, tra le attività industriali che hanno subito modifiche nell'assoggettabilità alla normativa "Seveso", a seguito dell'entrata in vigore del D. Lgs.105/2015, ci sono sicuramente gli stabilimenti che effettuano trattamenti galvanici. Tra le principali sostanze pericolose ai fini Seveso, utilizzate in tali stabilimenti, troviamo il triossido di cromo, il nichel cloruro, il nichel solfato ed i Sali di cianuro.

Con l'entrata in vigore del CLP le classificazioni armonizzate basate sui criteri della Direttiva 67/548/CEE ed elencate nell'Allegato I, sono state convertite nelle nuove classificazioni CLP e sono state riportate nell'Allegato VI del medesimo regolamento. Il triossido di cromo ha subito una sostanziale modifica in termini di assoggettabilità, in particolare per quanto riguarda i pericoli per la salute. Infatti, nell'Allegato VI del Regolamento CLP, è classificato tossico acuto per inalazione (categoria 2), ingestione (categoria 3) e contatto con la pelle (categoria 3), con conseguente appartenenza alla categoria H2 del D. Lgs.105/2015, avente una prima soglia di assoggettabilità 50t. Con la Direttiva 67/548/CEE il triossido di cromo era invece classificato molto tossico per inalazione (oltre a tossico a contatto con la pelle e per ingestione), con una prima soglia di assoggettabilità al D. Lgs.334/99 pari a 5t.

La classificazione del triossido di cromo rispetto ai pericoli per la salute, convertita secondo il CLP, determina ripercussioni anche sulla classificazione delle relative miscele. Il Regolamento CLP ha infatti introdotto criteri di classificazione più restrittivi rispetto a quelli definiti dalla normativa precedente per i preparati pericolosi (Direttiva 99/45/CEE), definendo un procedimento per il quale occorre verificare se esistono dati sulla miscela tal quale derivanti da prove sperimentali, oppure dati sui singoli componenti e su miscele simili sufficienti a caratterizzare i pericoli della miscela (secondo i cosiddetti principi ponte).

Il triossido di cromo è classificato anche pericoloso per l'ambiente acquatico (tossico acuto di categoria 1 e tossico cronico di categoria 1), con appartenenza alla categoria E1 dell'Allegato 1 (prima soglia di assoggettabilità pari a 100t) e come solido comburente, con appartenenza alla categoria P8 (prima soglia di assoggettabilità pari a 50t). Quanto detto sopra rappresenta la ragione determinante che spiega la forte riduzione degli stabilimenti galvanici dal 2014 (pre D. Lgs. 105/15) al 2018 (post applicazione D. Lgs. 105/15), come mostrato in figura 1 dove è evidente una riduzione di circa il 50%.

² I cianuri sono stati classificati con il 25° ATP (Direttiva 98/98)

Nella figura 2 si nota inoltre che i 55 stabilimenti galvanici ad oggi attivi su territorio nazionale sono per lo più di soglia inferiore, rappresentando questi i 4/5 del totale. Nella figura 3 la distribuzione regionale degli stabilimenti evidenzia infine una netta prevalenza nella regione Lombardia, seguita da Veneto ed Emilia-Romagna, fermo restando che la presenza dei suddetti stabilimenti è praticamente nulla in circa i 2/3 delle Regioni italiane, e minima in ¼ delle stesse.

La figura 4 mostra come la distribuzione regionale degli stabilimenti galvanici prima e dopo l'entrata in vigore del D.Lgs. 105/15 abbia subito una sostanziale riduzione nelle regioni citate, mentre in Piemonte sono usciti dal campo di applicazione del decreto gli stabilimenti che erano in precedenza soggetti al D.lgs.334/99 e s.m.i.

I dati riportati nelle figure sono estrapolati dall'Inventario Nazionale degli stabilimenti Seveso, predisposto originariamente dal MATTM ed ISPRA, ora aggiornato e gestito da ISPRA come attività di supporto tecnico-scientifico per la validazione dei dati, anche attraverso il confronto/scambio nell'ambito del Sistema delle Agenzie ambientali.

I dati dell'inventario, opportunamente validati attraverso un lavoro continuo di interlocuzione con i gestori e le Autorità preposte ai controlli sul territorio (CNVVF, prefetture, regioni, ARPA/APPA), svolto congiuntamente dall'ISPRA e dal MATTM, sono stati periodicamente elaborati e raccolti in Rapporti tecnici periodici che hanno fornito elementi per una mappa dei pericoli di incidente rilevante associati alle attività industriali presenti sul territorio nazionale.

I dati evidenziano dunque una distribuzione numerica degli stabilimenti galvanici 'particolare', disomogenea e concentrata soprattutto al nord Italia. Si tratta inoltre di imprese di piccole dimensioni con ridotto numero di personale (spesso aziende a conduzione familiare), dimensioni aziendali che comportano un approccio alla cultura della sicurezza diverso rispetto a quello di una classica azienda Seveso.

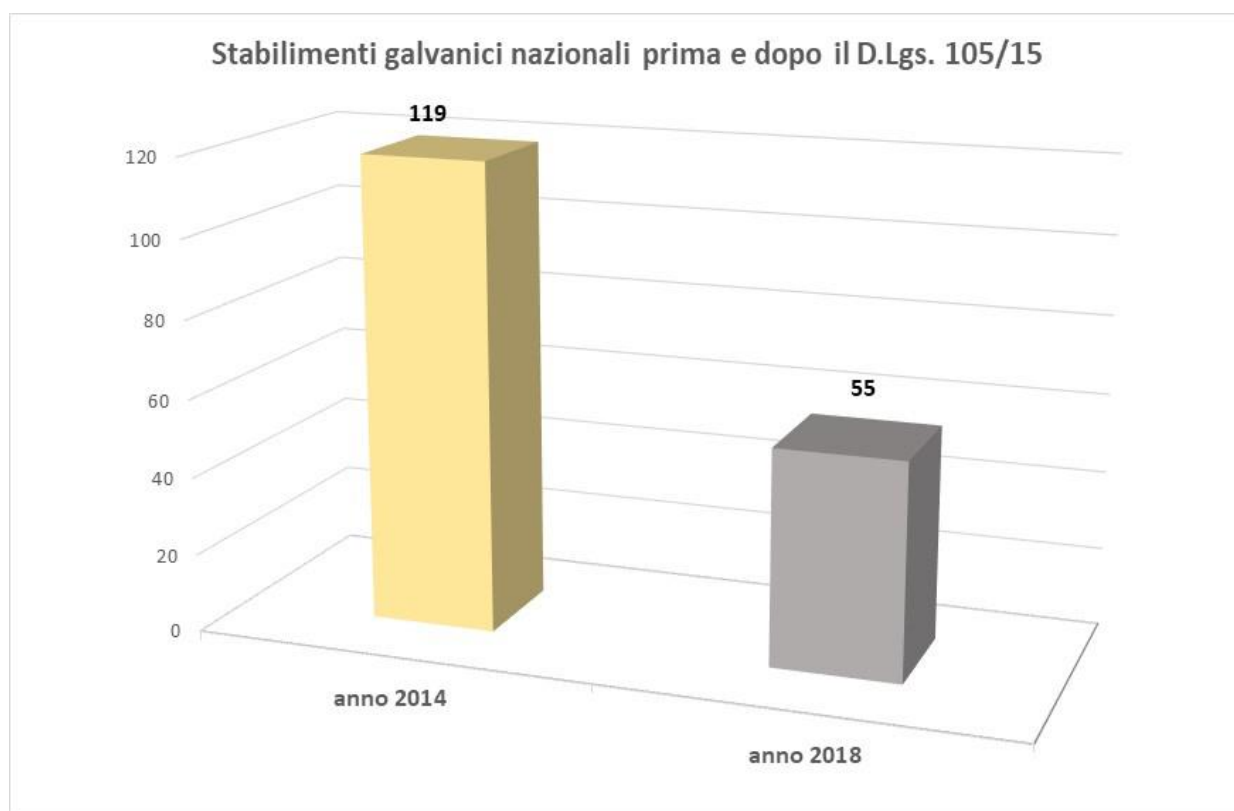


Figura 1- Stabilimenti galvanici nazionali anno 2014 e 2018

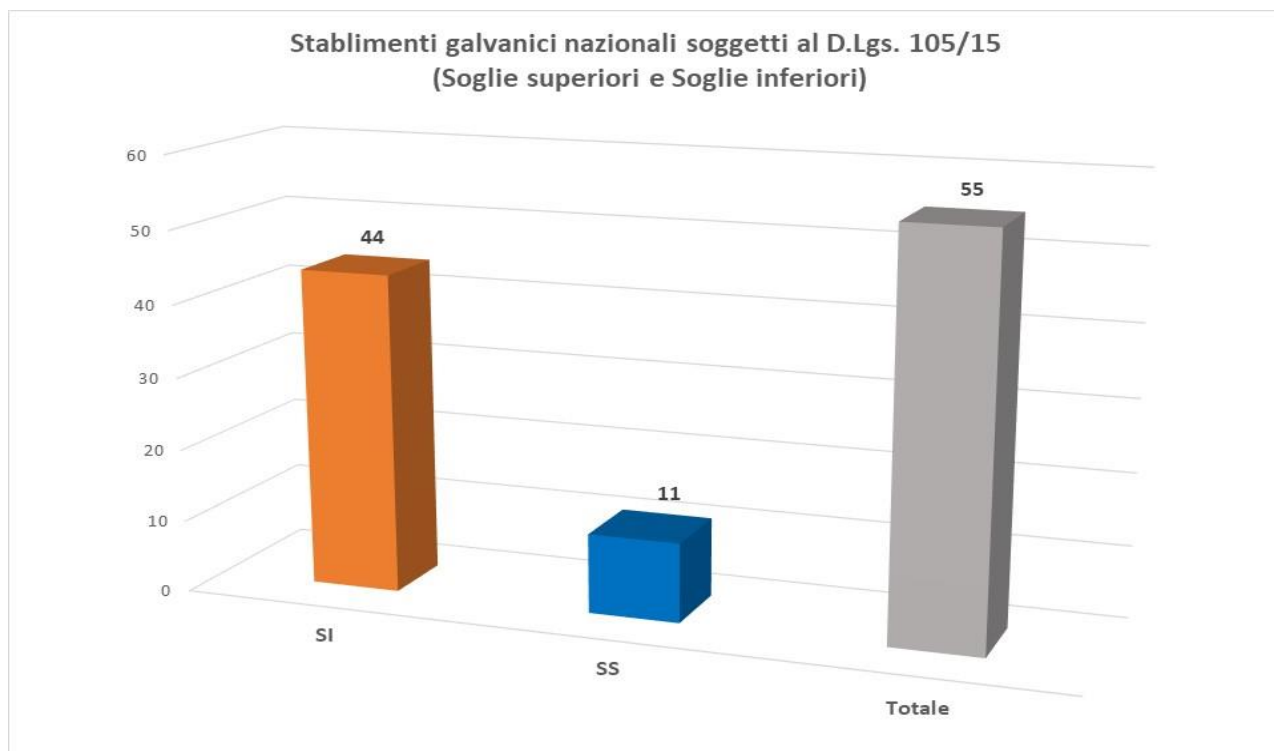


Figura 2- Stabilimenti galvanici nazionali soggetti al D.Lgs. 105/2015

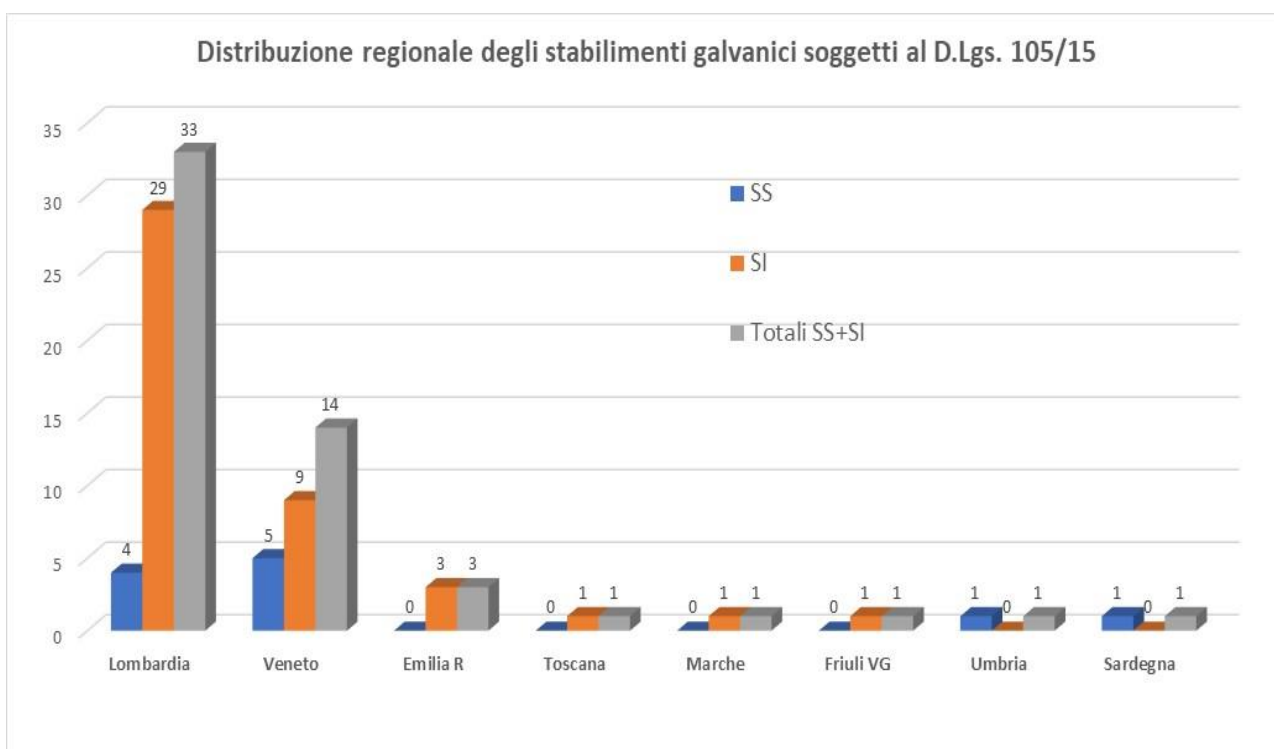


Figura 3- Distribuzione regionale degli stabilimenti galvanici soggetti al D.Lgs. 105/2015

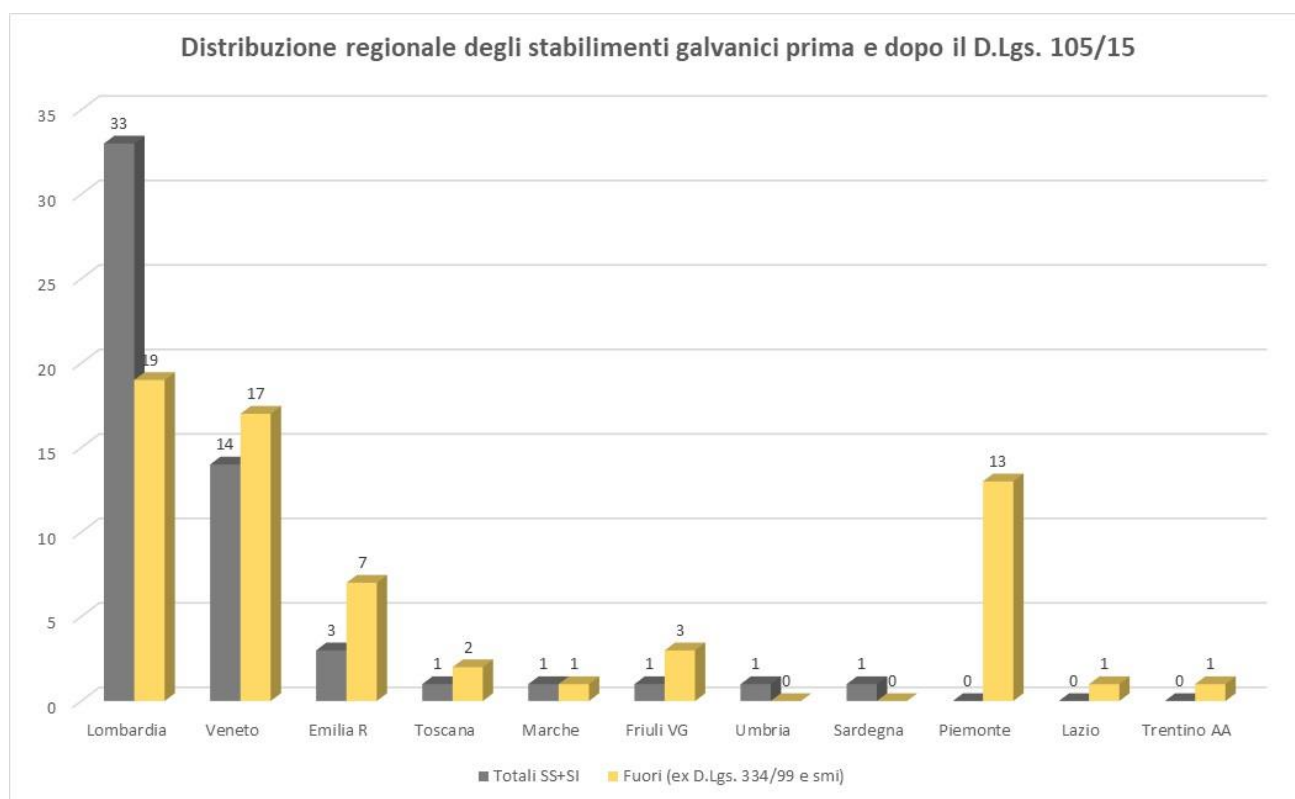


Figura 4- Distribuzione regionale degli stabilimenti galvanici ante e post D.Lgs. 105/2015

Sempre attraverso elaborazione dei dati dell’Inventario Nazionale degli stabilimenti Seveso, per i 55 Stabilimenti galvanici oggi presenti sul territorio sono stati estratti i principali bagni galvanici dichiarati dai gestori attraverso le Notifiche ex art. 13 del D.Lgs. 105/15 che, come evidenziato in figura 5, corrispondono in netta prevalenza a bagni di cromatura e nichelatura, i più utilizzati nel campo. Si è riscontrato che dei 55 stabilimenti circa la metà, per l’esattezza 22, hanno dichiarato in Notifica almeno un rifiuto come fango CER, normalmente comunque prodotto durante il processo di trattamento galvanotecnico dei metalli.

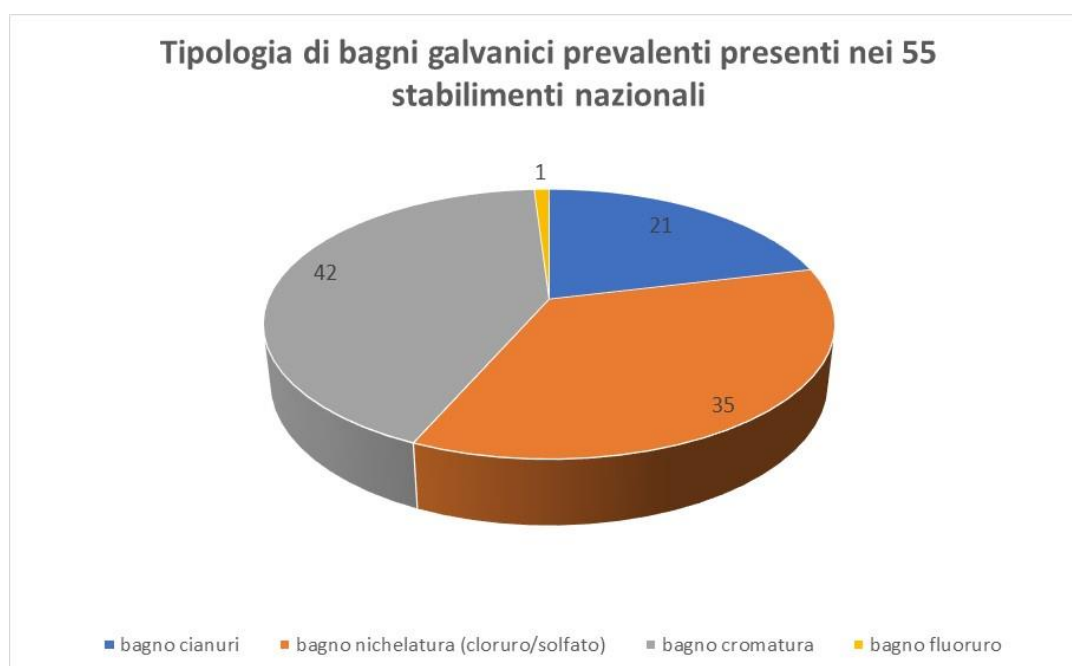


Figura 5- Tipologia di bagni galvanici presenti nei 55 stabilimenti nazionali

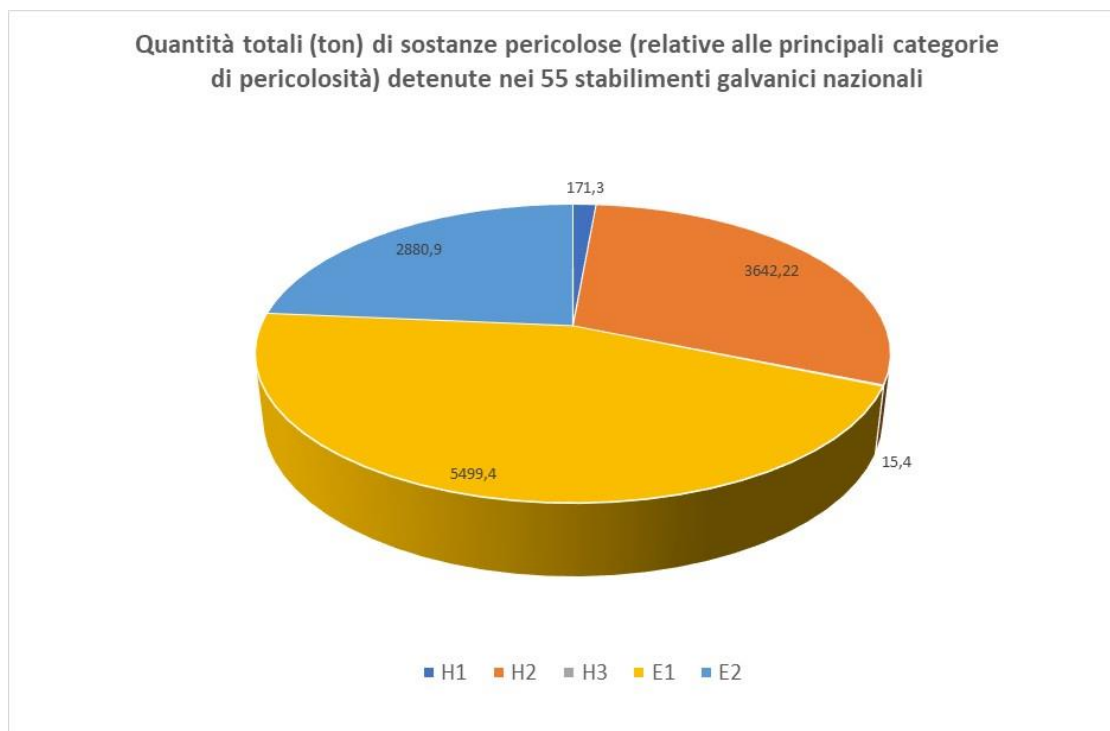


Figura 6- Quantità totali di sostanze pericolose detenute nei 55 stabilimenti galvanici nazionali

Le caratteristiche di pericolosità dei bagni si riferiscono per lo più alle categorie E1, seguita da H2 ed E2 in ordine decrescente. La componente ambientale potenzialmente maggiormente interessata a seguito di eventi incidentali in tali tipologie di impianti è il comparto idrogeologico; infatti il suolo e le falde acquifere possono essere colpite a seguito di rilasci di sostanze pericolose da percolamenti, sversamenti accidentali, perdite di contenimento, rotture di vasche o tubazioni di adduzione o ricircolo di liquidi e acque di lavaggio, con conseguente potenziale contaminazione del sito dell'insediamento industriale, della falda e delle acque di scarico riversate in corso d'acque superficiale o in pubblica fognatura.

2. I TRATTAMENTI GALVANICI

Il rivestimento delle superfici metalliche può avere differenti scopi: conferire agli oggetti particolari caratteristiche di durezza, di resistenza all'usura e alla corrosione, oltre a quello ornamentale. Il ciclo di lavoro, che è in funzione del tipo di materiale da trattare e delle caratteristiche che deve avere il pezzo dopo il trattamento, presenta alcune differenze che si esplicano soprattutto nelle caratteristiche dei bagni e degli impianti. Possiamo distinguere innanzitutto tra cicli di galvanostegia e di galvanoplastica, che si differenziano per il materiale che viene rivestito. Nel primo caso si tratta di oggetti metallici, di solito in lega o acciaio, nel secondo caso di superfici non conduttrici, come ad esempio oggetti di legno, plastica, forme di cera.

L'elettrodeposizione di metalli e leghe consiste nell'elettrolisi di una soluzione acquosa i cui componenti principali sono i sali del metallo impiegato per il rivestimento. Il processo di deposizione avviene generalmente in una vasca, che costituisce il cosiddetto bagno galvanico, contenente una soluzione acquosa del sale del metallo da depositare, dove sono immersi due elettrodi: il catodo, costituito dall'oggetto da ricoprire e l'anodo che può essere costituito dal metallo che deve essere depositato o da un altro metallo inerte o da grafite.

Mediante un generatore viene imposta ai due elettrodi una differenza di potenziale. In queste condizioni i cationi del metallo da depositare si muoveranno verso il catodo (caricato negativamente), mentre gli anioni si muoveranno verso l'anodo (caricato positivamente). In tal modo il catodo viene lentamente ricoperto da un sottile strato metallico.

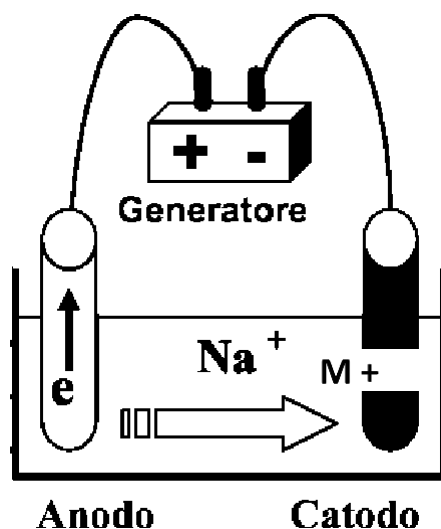


Figura 7- Schema del processo galvanico

La deposizione di un metallo su substrati diversi risale a tempi remoti. Col passare dei secoli le tecniche di galvanizzazione si sono sempre più evolute e migliorate, fino ad ottenere prodotti le cui proprietà superficiali risultano notevolmente migliorate sotto l'aspetto estetico, meccanico, elettrico e di resistenza alla corrosione.

Se dalle ricerche archeologiche le origini dell'arte galvanica sembrano risalire a circa 3000 anni fa, solo dopo la scoperta della pila, ad opera di Alessandro Volta, è possibile datare l'inizio dell'era della deposizione elettrolitica dei metalli. L'arte galvanica vera e propria nacque senza dubbio ad opera del chimico italiano Luigi Valentino Brugnatelli, il quale, alcuni mesi dopo la formidabile scoperta di Volta, effettuava le prime elettrodeposizioni di argento, zinco, mercurio e rame.

A partire dalla seconda metà dell'Ottocento, l'elettrodeposizione trova nuove possibilità di sviluppo, grazie all'impiego dei generatori di corrente continua di tipo elettromagnetico ed all'introduzione di una strumentazione più sofisticata. In linea generale il ciclo lavorativo dell'industria galvanica può essere suddiviso in tre fasi principali:

1. preparazione o pretrattamento
2. trattamento di elettrodeposizione
3. finitura

Il diagramma di flusso (fonte I.S.P.E.S.L) delle varie lavorazioni può essere così sintetizzato:

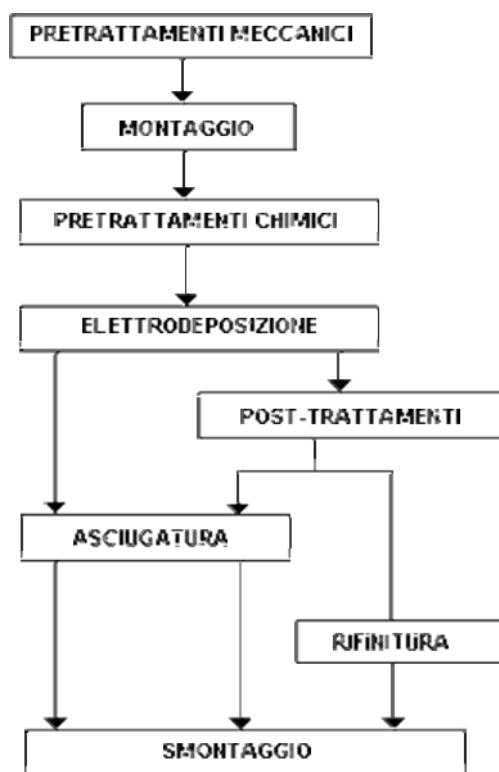


Figura 8- Diagramma di flusso delle lavorazioni galvaniche

Oltre alle vasche in cui avvengono i processi di trattamento, sia chimici sia di elettrodeposizione, sono presenti vasche di:

- "neutralizzazione", per neutralizzare il pH dei pezzi da trattare prima dell'immersione in un bagno con caratteristiche differenti (ad esempio dopo il trattamento di sgrassatura e prima del bagno di nichelatura in ambiente acido);
- "recupero", dove si raccoglie la maggior parte della soluzione di trattamento che i pezzi tendono a trattenere;
- "risciacquo", per pulire ulteriormente i pezzi dalle soluzioni di trattamento.

Nell'allegato A saranno descritti brevemente i singoli trattamenti, associati alle sostanze maggiormente utilizzate. Nell'allegato C ritroveremo le classificazioni armonizzate e le auto-classificazioni delle sostanze utilizzate per i bagni galvanici e negli allegati F1 e F2, le classificazioni con composizioni specificate per le varie tipologie di bagni identificate nella presente linea guida.

3. LA CLASSIFICAZIONE DEI BAGNI GALVANICI AI SENSI DEL D.LGS 105/2015

Come già evidenziato, la classificazione delle sostanze pericolose e delle miscele che contengono sostanze pericolose va effettuata applicando i criteri stabiliti dal Regolamento CLP, in particolare dall'allegato I (parte seconda – parte quinta) del CLP, secondo le seguenti definizioni (art.2 del regolamento):

- classe di pericolo: la natura del pericolo fisico, per la salute o per l'ambiente;
- categoria di pericolo: la suddivisione dei criteri entro ciascuna classe di pericolo, che specifica la gravità del pericolo;

Complessivamente il Regolamento CLP identifica 28 categorie di pericolo, così suddivise:

Tipologia di pericoli	Numero di categorie	Indicazioni di pericolo
fisici	16	H2XX
per la salute	10	H3XX
per l'ambiente	2	H4XX

Tabella 1- le categorie di pericolo

È necessario sottolineare che non tutte le categorie di pericolo sono prese in considerazione dal D.lgs.105/2015. Per quanto riguarda i bagni galvanici, nel presente lavoro sono approfonditi i pertinenti pericoli per la salute e i pericoli per l'ambiente, mentre relativamente alle altre tipologie di pericolo si rimanda al Regolamento CLP e alla *Guidance on the Application of the CLP Criteria Version 5.0-July 2017* (ECHA, 2017).

Ricordiamo che, a fini Seveso, va considerata anche la classe Solidi comburenti del CLP - *Oxidising solids*, Category 1; H271 che rientra nella classe P8 della Seveso III. Per concentrazioni $\geq 20\%$ di triossido di cromo, come indicato nelle linee guida CLP Version 5.0 – July 2017, punto 2.13.4.1.1 pag 200 (ECHA, 2017), bisogna valutare anche tale classificazione: “La determinazione delle proprietà ossidanti di una soluzione acquosa di sostanze solide ossidanti e la classificazione come miscela ossidante non sono necessarie a condizione che la concentrazione totale di tutti gli ossidanti solidi nella soluzione acquosa sia inferiore o pari al 20% (p/p)”.

3.1. I pericoli per la salute

La sezione H dell'Allegato 1 al D.lgs.105/2015 (parte 1) è relativa ai pericoli per la salute e riporta due caratteristiche di pericolo individuate dal Regolamento CLP, ossia la tossicità acuta e la tossicità specifica per organi bersaglio a seguito di esposizione singola (STOT SE), individuando specifiche soglie di assoggettabilità, come rappresentato nella sottostante tabella:

Categorie delle sostanze	Soglia inferiore [t]	Soglia superiore [t]
Sezione H – pericoli per la salute		
H1 Tossicità Acuta Categoria 1, tutte le vie di esposizione	5	20
H2 Tossicità Acuta <ul style="list-style-type: none">▪ Categoria 2, tutte le vie di esposizione▪ Categoria 3, esposizione per inalazione	50	200
H3 Tossicità specifica per organi bersaglio – esposizione singola (STOT SE), Categoria 1	50	200

Tabella 2- la sezione H dell'Allegato 1 parte 1 del D.Lgs. 105/2015

Per quanto riguarda la tossicità acuta, rispetto alle categorie previste dal Regolamento CLP, occorre tener conto delle categorie 1 e 2 per tutte le vie di esposizione e della categoria 3 per la sola inalazione, mentre non è da considerare la categoria 4, riconducibile agli effetti nocivi di una sostanza.

In Figura 1 sono evidenziati gli elementi dell'etichettatura relativi alla tossicità acuta per le categorie prese a riferimento dal D.lgs.105/2015.





Tossicità acuta — Elementi dell'etichetta				
Classificazione	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4
Pittogrammi GHS				
Avvertenza	Pericolo	Pericolo	Pericolo	Attenzione
Indicazione di pericolo: — via orale	H300: Letale se ingerito	H300: Letale se ingerito	H301: Tossico se ingerito	H302: Nocivo se ingerito
— per via cutanea	H310: Letale a contatto con la pelle	H310: Letale a contatto con la pelle	H311: Tossico a contatto con la pelle	H312: Nocivo a contatto con la pelle
— per inalazione (cfr. la nota 1)	H330: Letale se inalato	H330: Letale se inalato	H331: Tossico se inalato	H332: Nocivo se inalato
	H1	H2		

Figura 9- Elementi dell'etichettatura per la tossicità acuta per la salute

Relativamente alla tossicità specifica per organi bersaglio a seguito di esposizione singola, solo la categoria 1 apporta contributo all'eventuale assoggettabilità al D.lgs.105/2015; in Figura 2 sono evidenziati gli elementi dell'etichettatura relativi alla suddetta categoria.




Tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola) — Elementi dell'etichetta			
Classificazione	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3
Pittogrammi GHS			
Avvertenza	Pericolo	Attenzione	Attenzione
Indicazione di pericolo	H370: Provoca danni agli organi (o indicare tutti gli organi interessati, se noti) (indicare la via di esposizione se è accertato che nessun'altra via di esposizione comporta il medesimo pericolo)	H371: Può provocare danni agli organi (o indicare tutti gli organi interessati, se noti) (indicare la via di esposizione se è accertato che nessun'altra via di esposizione comporta il medesimo pericolo)	H335: Può irritare le vie respiratorie o H336: Può provocare sonnolenza o vertigini
	H3		

Figura 10- Elementi dell'etichettatura per la tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola)

3.1.1. I criteri per determinare la tossicità acuta

Le sostanze e le miscele possono essere classificate in una delle quattro categorie di pericolo della tossicità acuta per via orale, via cutanea o inalazione in base ai criteri numerici soglia indicati nella tabella 3.1.1. dell'Allegato I del Regolamento CLP, rappresentata nella figura sottostante. Quando si dispone del dato sperimentale la STA coincide con la DL₅₀.

Categorie di pericolo di tossicità acuta e stime di tossicità acuta (STA) che definiscono le rispettive categorie				
Via di esposizione	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4
Orale (mg/kg di peso corporeo) Cfr.: nota a) nota b)	$STA \leq 5$	$5 < STA \leq 50$	$50 < STA \leq 300$	$300 < STA \leq 2\,000$
Cutanea (mg/kg di peso corporeo) Cfr.: nota a) nota b)	$STA \leq 50$	$50 < STA \leq 200$	$200 < STA \leq 1\,000$	$1\,000 < STA \leq 2\,000$
Gas [ppmV ⁽¹⁾] Cfr.: nota a) nota b) nota c)	$STA \leq 100$	$100 < STA \leq 500$	$500 < STA \leq 2\,500$	$2\,500 < STA \leq 20\,000$
Vapori (mg/l) Cfr.: nota a) nota b) nota c) nota d)	$STA \leq 0,5$	$0,5 < STA \leq 2,0$	$2,0 < STA \leq 10,0$	$10,0 < STA \leq 20,0$
Polveri e nebbie (mg/l) Cfr.: nota a) nota b) nota c)	$STA \leq 0,05$	$0,05 < STA \leq 0,5$	$0,5 < STA \leq 1,0$	$1,0 < STA \leq 5,0$
⁽¹⁾ Le concentrazioni di gas sono espresse in parti per milione per volume (ppmV).				

Figura 11 - Categorie di tossicità acuta (Tabella 3.1.1 del Regolamento CLP)

Secondo quanto indicato nel Regolamento CLP la Stima di Tossicità Acuta (STA) per la classificazione:

nota a) di una sostanza è derivata usando la DL₅₀/CL₅₀, se disponibile

nota b) di una sostanza in una miscela è derivata usando:

- la DL₅₀ o CL₅₀, se i dati sono disponibili,
- il valore di conversione appropriato, desunto dalla tabella 3.1.2, che fa riferimento ai risultati di una prova che fornisce un intervallo di valori, o
- il valore di conversione appropriato, desunto dalla tabella 3.1.2, che fa riferimento a una categoria di classificazione"; la tabella 3.1.2 è rappresentata in Figura 12.

Quindi, nella formula del calcolo per classificare una miscela, l'uso della DL₅₀ è prioritario rispetto all'uso della STA derivata mediante la Tabella 3.1.2 del CLP. I valori di DL₅₀ sono facilmente desumibili per molte sostanze

dalla letteratura scientifica, **ma devono essere valutati nella loro attendibilità e qualità secondo i principi illustrati nella linea guida**. Occorre precisare che le conversioni in stima puntuale della tossicità acuta riportate nella tabella 3.1.2 sono destinate ad essere utilizzate nel calcolo della STA per la classificazione di una miscela a partire dai suoi componenti e non costituiscono risultati di prove.

Conversione a partire da intervalli di valori sperimentali di tossicità acuta (o da categorie di pericolo per la tossicità acuta) a stime puntuali di tossicità acuta da impiegare nelle formule per la classificazione di miscele		
Via di esposizione	Categoria di pericolo o intervallo di valori sperimentali di tossicità acuta	Conversione in stima puntuale della tossicità acuta (cfr. nota 1)
Orale (mg/kg di peso corporeo)	0 < categoria 1 ≤ 5	0,5
	5 < categoria 2 ≤ 50	5
	50 < categoria 3 ≤ 300	100
	300 < categoria 4 ≤ 2 000	500
Cutanea (mg/kg di peso corporeo)	0 < categoria 1 ≤ 50	5
	50 < categoria 2 ≤ 200	50
	200 < categoria 3 ≤ 1 000	300
	1 000 < categoria 4 ≤ 2 000	1 100
Gas (ppmV)	0 < categoria 1 ≤ 100	10
	100 < categoria 2 ≤ 500	100
	500 < categoria 3 ≤ 2500	700
	2500 < categoria 4 ≤ 20 000	4 500
Vapori (mg/l)	0 < categoria 1 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < categoria 2 ≤ 2,0	0,5
	2,0 < categoria 3 ≤ 10,0	3
	10,0 < categoria 4 ≤ 20,0	11

Via di esposizione	Categoria di pericolo o intervallo di valori sperimentali di tossicità acuta	Conversione in stima puntuale della tossicità acuta (cfr. nota 1)
Polveri/nebbie (mg/l)	0 < categoria 1 ≤ 0,05	0,005
	0,05 < categoria 2 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < categoria 3 ≤ 1,0	0,5
	1,0 < categoria 4 ≤ 5,0	1,5

Figura 12 - Conversione a partire da intervalli di valori sperimentali di tossicità acuta (o da categorie di pericolo per la tossicità acuta) a stime puntuali di tossicità acuta da impiegare nelle formule per la classificazione di miscele (tabella 3.1.2 del Regolamento CLP)

Per quanto riguarda le miscele, i criteri di classificazione secondo il Regolamento CLP sono differenti rispetto a quelli considerati per i preparati pericolosi (Direttiva 99/45/CEE), definendo un procedimento che tiene conto delle informazioni disponibili per la miscela stessa e per i suoi componenti. Infatti, occorre verificare se esistono dati derivanti da prove sperimentali sulla miscela in quanto tale, oppure se esistono dati sui singoli componenti e su miscele simili, sufficienti a caratterizzare i pericoli della miscela secondo i cosiddetti “principi

ponte". In alternativa, è necessario classificare le miscele in base ai componenti applicando la formula di additività definita dal CLP (paragrafo 3.1.3.6.1):

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \sum_n \frac{C_i}{ATE_i}$$

dove:

- C_i = concentrazione del componente i
- i = singolo componente (da 1 a n)
- n = numero totale di componenti
- ATE_i = Acute Toxicity Estimate (STA) del componente i

Per l'applicazione della formula di additività devono essere considerati i componenti classificati in una delle categorie di pericolo acuto elencate nella tabella 3.1.1 del Regolamento CLP, tenendo conto che *"i componenti rilevanti di una miscela sono quelli che sono presenti in concentrazioni dell'1% o più (in p/p per solidi, liquidi, polveri, nebbie e vapori e in v/v per i gas), a meno che si possa supporre che una concentrazione inferiore all'1% sia ancora rilevante per classificare la miscela per la tossicità acuta"* (si faccia riferimento alla Tabella 1.1 dell'Allegato I del CLP). Sono ignorati i componenti che si suppone non presentino un pericolo di tossicità acuta e i componenti per i quali i dati disponibili provengono da una prova sulla dose limite (alla soglia superiore per la categoria 4 per la via di esposizione appropriata come stabilito nella tabella 3.1.1) e non indicano tossicità acuta.

Nel caso in cui la concentrazione totale dei componenti pertinenti di tossicità non nota fosse superiore al 10 %, occorre utilizzare la seguente formula di additività che tiene conto della percentuale di componenti non noti (paragrafo 3.1.3.6.2.3):

$$\frac{100 - (\sum C_{unknown} if > 10\%)}{ATE_{mix}} = \sum \frac{C_i}{ATE_i}$$

Dalle formule sopra riportate si rileva che i parametri necessari per il calcolo della tossicità della miscela sono:

- la concentrazione in massa/massa dei singoli componenti della miscela C_i (che deve essere dichiarata dal produttore/fabbricante/importatore)
- il valore di ATE/STA che per ciascun componente può essere stimato in uno dei seguenti modi:
 - coincide con il valore sperimentale di tossicità per ciascuna via di esposizione (ricavabile dai dossier di registrazione dell'ECHA o dai database sopra citati) che deve essere valutato secondo il metodo *Klimisch Score*;
 - in caso in cui siano disponibili più valori sperimentali compresi in un intervallo si può utilizzare la tabella 5 (tabella 3.1.1 del CLP) che permette di identificare la categoria di tossicità per ogni via di esposizione e – una volta identificata la categoria – con la tabella 7 (3.1.2 del CLP) è possibile determinare la **cATpEs** che equivale numericamente all'ATE/ STA;
 - nel caso di una classificazione armonizzata (allegato VI al CLP tabella 3.1) è possibile tramite la categoria di pericolo utilizzare la tabella 7 e ricavare la **cATpEs** che equivale numericamente all'ATE/ STA;
 - nel caso in cui non sia disponibile una classificazione armonizzata si può ricorrere alle classificazioni notificate al database dell'ECHA – Inventario delle Classificazioni e delle

Etichettature (database C&L) (<http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory>). Le classificazioni riportate nel dossier di registrazione³ vanno usate dopo attenta valutazione. Se la sostanza non è stata registrata (e quindi non è disponibile il dossier di registrazione) valutare le classificazioni riportate nel database C&L considerando l'eventuale presenza di impurezze e lo stato fisico, nonché considerare la possibilità di utilizzare la classificazione più severa.

I calcoli devono essere effettuati per ogni via di esposizione (orale, cutanea, inalatoria) facendo riferimento allo stato fisico della sostanza o miscela adeguato e si ottiene un valore numerico "ATE_{mix}".

3.1.1.1. Le vie di esposizione

La tabella 3.1.1 "Stime della tossicità acuta (STA) e criteri per le categorie di pericolo di tossicità acuta" del regolamento CLP riporta i valori delle stime della tossicità acuta corrispondenti alle quattro categorie di pericolo per le diverse vie di esposizione:

- orale per quanto riguarda la tossicità per ingestione,
- cutanea per quanto riguarda tossicità per contatto,
- gas, vapori, polveri e nebbie per quanto riguarda la tossicità per inalazione.

Dalla disamina della tabella 3.1.1, ed analogamente della tabella 3.1.2, è evidente quanto sia importante individuare la corretta via di esposizione della tossicità acuta di una sostanza/miscela, o quanto meno della via di esposizione che meglio rappresenta una condizione reale, ai fini della classificazione della sostanza/miscela e, conseguentemente, della sua eventuale assoggettabilità al D.Lgs.105/2015.

Ad esempio, un valore di STA pari a 0,3 mg/l, relativo alla tossicità per inalazione, potrebbe corrispondere alla categoria 1, qualora si riferisca allo stato di "vapore", ma potrebbe corrispondere alla categoria 2 qualora si riferisca allo stato di "polveri e nebbie". A questo proposito, può venire in aiuto quanto riportato nella nota d) della tabella 3.1.1 del regolamento CLP, dove è precisato che *"per talune sostanze o miscele l'atmosfera di prova non è soltanto allo stato di vapore, ma è costituita da una miscela di fasi liquide e di vapore."*

Per altre sostanze l'atmosfera di prova può essere costituita da un vapore prossimo alla fase gassosa. In questi ultimi casi, la classificazione (in ppmV) è la seguente: categoria 1 (100 ppmV), categoria 2 (500 ppmV), categoria 3 (2 500 ppmV), categoria 4 (20 000 ppmV).

I termini «polvere», «nebbia» e «vapore» sono così definiti:

- *polvere: particelle solide di una sostanza o miscela in sospensione in un gas (generalmente l'aria),*
- *nebbia: goccioline liquide di una sostanza o di una miscela in sospensione in un gas (generalmente l'aria),*
- *vapore: forma gassosa di una sostanza o di una miscela liberata a partire dal suo stato liquido o solido,*

La formazione di polvere risulta generalmente da un processo meccanico. La formazione di nebbia risulta generalmente da una condensazione di vapori soprasaturi o da una asportazione fisica di liquidi. La dimensione delle particelle di polvere o di nebbia varia generalmente da meno di 1µm a circa 100 µm. In ogni caso si rammenta che secondo il Regolamento CLP, una sostanza/miscela deve essere classificata per tutte le vie di esposizione (orale, cutanea, inalatoria). Per ulteriori approfondimenti si rimanda all'allegato B –

³ Secondo l'art. 10 del regolamento REACH nel dossier di registrazione deve essere riportata la classificazione della sostanza effettuata dal registrante secondo i criteri dell'allegato I del Regolamento CLP. Il Regolamento CLP all'art. 1 b) i) prescrive l'obbligo per i fabbricanti, gli importatori e gli utilizzatori a valle di classificare le sostanze e le miscele immesse sul mercato. La stessa classificazione si ritroverà nelle Schede di Dati di Sicurezza.

CONSIDERAZIONI SULLA SCELTA DEL DATO TOSSICOLOGICO E SULLO STATO FISICO PER LA VIA DI ESPOSIZIONE INALATORIA.

3.1.1.2. Esempi di calcolo della tossicità acuta

I due esempi si riferiscono alla stessa miscela, nell'esempio 2 si considera l'assenza di dati

Esempio 1: Calcolare la tossicità acuta di una miscela formata da 4 sostanze

Componente	% m/m	Classificazione CLP
A	10	Acute Tox. 1 (Orale) H300, Acute Tox. 1 (Cutanea) H310, Acute Tox. 1 (Inalatoria) H330.
B	28	Acute Tox. 2 (Orale) H300, Acute Tox. 3 (Cutanea) H311; Acute Tox. 4 (Inalatoria) H332
C	35	Acute Tox. 3 (Orale) H301
D	27	DL ₅₀ >2000 (Orale) - DL ₅₀ >5000 (Dermal) - DL ₅₀ >20 mg/L (4h)

La sostanza D non è rilevante ai fini della classificazione perché non tossica mentre A, B, C superano il valore soglia dello 0,1%.

I dati tossicologici (DL₅₀, CL₅₀) di A, B e C non sono noti ma è disponibile la classificazione pertanto per ricavare la *conversione in stima puntuale della tossicità acuta* (cATpEs) di A, B, C si utilizza la tabella 3.1.2.

Componente	% m/m	Classificazione CLP	Conversione in stima puntuale della tossicità acuta (cATpEs)
A	10	Acute Tox. 1 (Orale) H300	0,5 mg/kg bw
		Acute Tox. 1 (Cutanea) H310	5 mg/kg bw
		Acute Tox. 1 (Inalatoria) H330	0,05 mg/L (vapori)
B	28	Acute Tox. 2 (Orale) H300	5 mg/kg bw
		Acute Tox. 3 (Cutanea) H311	300 mg/kg bw
		Acute Tox. 4 (Inalatoria) H332	11 mg/L (vapori)
C	35	Acute Tox 3. (orale) H301	100 mg/kg bw

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \sum \frac{G_i}{ATE_i}$$

Si applica la formula

- Per via orale $\rightarrow 100/ATE_{mix}=10/0,5+28/5+35/100$ ATE_{mix}=3,85 mg/kg bw
- Per via cutanea $\rightarrow 100/ATE_{mix}=10/5+28/300$ ATE_{mix}=47,77 mg/kg bw
- Per via inalatoria (vapori): $100/ATE_{mix}=10/0,05+28/11$ ATE_{mix}=0,49 mg/L

Risultati:

Via di esposizione	ATE _{mix}	Classificazione CLP	Seveso III
Orale	3,85 mg/kg bw (3,8)*	Acute Tox.1 H301	H1
Cutanea	47,77 mg/kg bw (48)*	Acute Tox.1 H310	H1
Inalatoria	0,49 mg/L (0,5)*	Acute Tox.1 H330	H1

*Nota ricordarsi di usare lo stesso numero di cifre significative

La miscela – come risulta dalla precedente tabella 2 - **rientrerebbe** nell'assoggettabilità al D.lgs.105/2015 categoria H1 (limiti per SSI 5 ton e per SSS 20 ton)

Esempio 2: Calcolare la tossicità acuta di una miscela formata da 4 sostanze

Componente	% m/m	Classificazione CLP
A	10	Acute Tox. 1 (Orale) H300, Acute Tox. 1 (Cutanea) H310, Acute Tox. 1 (Inalatoria) H330
B	28	Acute Tox. 2 (Orale) H300, Acute Tox. 3 (Cutanea) H311, Acute Tox. 4 (Inalatoria) H332
C	35	Acute Tox. 3 (Orale) H301
D	27	Non si ha alcun dato per la tossicità acuta (C>10%)

La sostanza D >10% obbliga ad utilizzare la formula
superano il valore soglia dello 0,1%

$$\frac{100 - (\sum C_{\text{unknown if}} > 10\%) }{ATE_{\text{mix}}} = \sum \frac{C_i}{ATE_i}$$

le sostanze A, B, C

I dati tossicologici (DL₅₀, CL₅₀) di A, B e C non sono noti ma è disponibile la classificazione pertanto per ricavare la cATpEs di A, B, C si utilizza la tabella 3.1.2

Componente	% m/m	Classificazione CLP	Conversione in stima puntuale della tossicità acuta (cATpEs)
A	10	Acute Tox. 1 (Orale) H300	0,5 mg/kg bw
		Acute Tox. 1 (Cutanea) H310	5 mg/kg bw
		Acute Tox. 1 (Inalatoria) H330	0,05 mg/L (vapori)
B	28	Acute Tox. 2 (Orale) H300	5 mg/kg bw
		Acute Tox. 3 (Cutanea)	300 mg/kg bw
		Acute Tox. 4 (Inalatoria) H332	11 mg/L (vapori)
C	35	Acute Tox. 3 (Orale) H301	100 mg/kg bw
D	27	ND	ND

$$\frac{100 - (\sum C_{\text{unknown if}} > 10\%) }{ATE_{\text{mix}}} = \sum \frac{C_i}{ATE_i}$$

Applico la formula

$$\text{Via Orale} \rightarrow (100-27)/ATE_{\text{mix}} = 10/0,5 + 28/5 + 35/100$$

$$ATE_{\text{mix}} = 2,81 \text{ mg/kg bw}$$

- Via Cutanea $\rightarrow (100-27)/ATE_{mix}=10/5+28/300$ $ATE_{mix}=34,87 \text{ mg/kg bw}$
- Via inalatoria (vapori) $\rightarrow (100-27)/ATE_{mix}=10/0,05+28/11$ $ATE_{mix}=0,36 \text{ mg/L}$

Risultati:

Via espositiva	ATE_{mix}	Classificazione CLP	Seveso III
Orale	2,81 mg/kg bw (2,8)*	Acute Tox. 1 (oral) H301	H1
Cutanea	43,87 mg/kg bw (44)*	Acute 1 Tox (Dermal) H310	H1
Inalatoria	0,36 mg/L (vapore) (0,4)*	Acute Tox. 1 (inhal.) H330	H1

*Nota: ricordarsi di usare lo stesso numero di cifre significative

La miscela – come risulta dalla precedente tabella 2 - **rientra** nell'assoggettabilità alla Seveso III categoria H1 (limiti per SSI 5 ton e per SSS 20 ton).

Dal confronto tra l'esempio 1 e il 2 si osserva che, l'utilizzo della formula 2 (CLP, Allegato I, 3.1.3.6.2.3) per il calcolo dell'ATE ovvero quella da utilizzare se la concentrazione totale dei componenti della miscela di tossicità non nota è maggiore del 10% p/p, porta a una **classificazione più severa e quindi con un'ATE_{mix} minore**, ma in questo caso non vi è alcuna differenza ai fini dell'assoggettabilità al D.lgs.105/2015.

3.1.2. I criteri per determinare la tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola)

Per quanto riguarda la tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola) (STOT-SE), la classificazione di una miscela va effettuata sulla base dei dati relativi alla miscela stessa, mediante l'applicazione di principi ponte o sui dati dei singoli componenti della miscela. In quest'ultimo caso il Regolamento CLP definisce limiti di concentrazione generici, come riportato in Figura 13.

Limiti di concentrazione generici dei componenti classificati come tossici specifici per organi bersaglio che determinano la classificazione nella categoria 1 o 2

Componente classificato come:	Limiti di concentrazione generici che determinano la classificazione della miscela come:	
	Categoria 1	Categoria 2
Categoria 1 Tossico specifica per organi bersaglio	Concentrazione $\geq 10 \%$	$1,0 \% \leq \text{concentrazione} < 10 \%$
Categoria 2 Tossico specifica per organi bersaglio		Concentrazione $\geq 10 \%$ [(Nota 1)]

Figura 13 - Limiti di concentrazione generici per la classificazione STOT SE 1 e STOT SE 2 (Tabella 3.8.3 dell'Allegato I del Regolamento CLP)

Ai fini dell'assoggettabilità al D.lgs.105/2015, sarà necessario considerare le miscele che presentano almeno un componente classificato come tossico specifico per organi bersaglio (esposizione singola), categoria 1, in concentrazione pari o superiore al 10%.

3.1.2.1. Esempi di calcolo della tossicità specifica per organi bersaglio

Esempio 3: Calcolo della tossicità STOT SE per una miscela composta da quattro sostanze:

Componente	% m/m	Classificazione CLP
A	30	STOT-SE 1 H370
B	0,5	STOT-SE 1 H370
C	20	STOT-SE 3 H372
D	49,5	Non Classificata

Componente A >10%, la miscela si classifica STOT-SE 1 H370.

La miscela – come risulta dalla precedente tabella 3 – **rientra** nell'assoggettabilità alla Seveso III categoria H3 (per SSI 50 ton e per SSS 200 ton).

3.2. I pericoli per l'ambiente

La sezione E dell'Allegato 1 al D.lgs.105/2015 (parte 1), relativa ai pericoli per l'ambiente, considera la tossicità per l'ambiente acquatico sia acuta sia cronica, come rappresentato in Tabella 3.


Categorie delle sostanze	Soglia inferiore [t]	Soglia superiore [t]
Sezione E – Pericoli per l'ambiente		
E1 Pericoloso per l'ambiente acquatico, categoria di tossicità acuta 1 o di tossicità cronica 1	100	200
E2 Pericoloso per l'ambiente acquatico, categoria di tossicità cronica 2	200	500

Tabella 3- la sezione E dell'Allegato 1 parte 1 del D.Lgs. 105/2015

Per quanto riguarda la tossicità acuta, nella valutazione di assoggettabilità al D.lgs.105/2015 occorre tener conto della categoria 1, peraltro l'unica individuata dal Regolamento CLP, mentre per la tossicità cronica è necessario considerare le categorie 1 e 2.



Nelle Figure 14 e 15 sono evidenziati gli elementi dell'etichettatura, rispettivamente, per la tossicità acuta e per la tossicità cronica relativamente alle categorie prese a riferimento dal D.lgs.105/2015 (E1 ed E2).

Pericoloso per l'ambiente acquatico — Elementi dell'etichetta

TOSSICITÀ ACUTA	
Pittogramma GHS	<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; text-align: center;"> Categoria 1  </div>
Avvertenza	Attenzione
Indicazione di pericolo	H400: Altamente tossico per gli organismi acquatici

E1

Figura 14 - Elementi dell'etichettatura per la tossicità acuta per l'ambiente

TOSSICITÀ CRONICA				
	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4
Pittogrammi GHS	<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; text-align: center;">  </div>	<div style="border: 2px dashed red; padding: 5px; text-align: center;">  </div>	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

E1

E2

Figura 15 - Elementi dell'etichettatura per la tossicità cronica per l'ambiente

3.2.1. I criteri per determinare la tossicità acuta e cronica per l'ambiente acquatico

Relativamente al pericolo per l'ambiente acquatico, ai sensi del CLP, le sostanze e le miscele possono essere classificate in una categoria di pericolo a breve termine (acuto) e tre categorie di pericolo a lungo termine (cronico). Le categorie a breve termine (acuto) e a lungo termine (cronico) sono applicate in modo indipendente.

I criteri di classificazione di una sostanza nella categoria Acuto 1 sono definiti sulla base dei soli dati relativi alla tossicità acuta per l'ambiente acquatico (CE_{50} o CL_{50}). I criteri di classificazione di una sostanza nelle categorie Cronico da 1 a 3 seguono una procedura per tappe successive in cui la prima tappa consiste nel verificare se le informazioni disponibili sulla tossicità cronica giustificano la classificazione di pericolo a lungo termine (cronico). In mancanza di dati adeguati sulla tossicità cronica, la fase successiva consiste nel combinare due tipi di informazioni, ovvero dati sulla tossicità acuta per l'ambiente acquatico e dati sul destino ambientale (dati sulla degradabilità e sul bioaccumulo).

Quando una sostanza è classificata nella categoria Acuto 1 e/o nella categoria Cronico 1 è necessario indicare anche un fattore moltiplicatore appropriato (fattore M) per tener conto dei componenti altamente tossici. Questi fattori M sono definiti in base ai valori di tossicità come indicato nella tabella 4.1.3 del Regolamento CLP (si tratta di valori pari a 1, 10 e multipli di 10, in relazione ai valori assunti da $L(E)C_{50}$ e NOEC). Nel caso in

cui per una sostanza con classificazione armonizzata nell'Allegato VI del regolamento CLP non viene indicato alcun fattore M, questo deve essere definito basandosi sui dati disponibili per la sostanza e come indicato nella Tabella 4.1.3 dell'Allegato I del Regolamento CLP.

Tabella 4.1.3

Fattori di moltiplicazione per componenti altamente tossici di miscele

Tossicità acuta	Fattore M	Tossicità cronica	Fattore M	
Valore L(E)C ₅₀ (mg /l)		Valore NOEC (mg/l)	Componenti NRD (*)	Componenti RD (*)
0,1 < L(E)C ₅₀ ≤ 1	1	0,01 < NOEC ≤ 0,1	1	—
0,01 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,1	10	0,001 < NOEC ≤ 0,01	10	1
0,001 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,01	100	0,0001 < NOEC ≤ 0,001	100	10
0,0001 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,001	1 000	0,00001 < NOEC ≤ 0,0001	1 000	100
0,00001 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,0001	10 000	0,000001 < NOEC ≤ 0,00001	10 000	1 000
(segue per intervalli corrispondenti a un fattore 10)		(segue per intervalli corrispondenti a un fattore 10)		
(*) Non rapidamente degradabili. (*) Rapidamente degradabili.				

Figura 16 - Tabella 4.1.3 dell'Allegato I del Regolamento CLP

Per quanto concerne le miscele, la classificazione deve essere effettuata per tappe successive, in funzione delle informazioni disponibili per la miscela stessa e per i suoi componenti. In particolare, occorre verificare se esistono dati sperimentali sulla miscela in quanto tale, oppure se esistono dati sui singoli componenti o su miscele simili sufficienti a caratterizzare i pericoli della miscela (principi ponte).

In alternativa, è necessario classificare le miscele in base ai componenti attraverso il metodo della somma che, in generale, prevede di applicare alla concentrazione della sostanza classificata come pericolosa per l'ambiente acquatico, tossicità acuta categoria 1 o tossicità cronica categoria 1, il rispettivo fattore di moltiplicazione M.

Si ricorda che il CLP dà la possibilità di utilizzare i principi ponte (4.1.3.4 Classificazione quando non esistono dati sulla miscela in quanto tale. Principi ponte) o le formule di additività (4.1.3.5 Classificazione quando esistono dati su tutti i componenti della miscela o su alcuni di essi). Quest'ultimo è il metodo utilizzato nella maggior parte dei casi e avviene mediante il Metodo della somma (punto 4.1.3.5.5 del CLP) di seguito descritto.

3.2.1.1. La classificazione delle miscele nella categoria Acuto 1

Metodo della somma:

Occorre individuare i componenti rilevanti che vanno cioè considerati nella classificazione della miscela. Questi sono i componenti presenti in concentrazioni pari o superiori ai valori soglia stabiliti nella Tabella 1.1

dell'allegato I del regolamento CLP. Per procedere alla classificazione di una miscela come pericolosa per l'ambiente per la categoria Acuto 1, occorre considerare tutti i componenti classificati nella categoria Acuto 1. Se la somma delle concentrazioni (in %) di tali componenti moltiplicata per i loro fattori M corrispondenti è $\geq 25\%$, l'intera miscela è classificata nella categoria Acuto 1, come riportato in tabella 4.

Somma dei componenti	Miscela classificata
$\sum (C_i, \text{Tossicità acuta, categoria 1}) \times M_i \geq 25\%$	Categoria Acuto 1

Tabella 4 - Criteri di classificazione delle miscele – tossico acuto per l'ambiente di categoria 1 (Tabella 4.1.1 del CLP)

3.2.1.2. La classificazione delle miscele nelle categorie Cronico 1 e 2

Relativamente alla tossicità cronica si considerano, in primo luogo, tutti i componenti classificati nella categoria Cronico 1. Se la somma delle concentrazioni di tali componenti, moltiplicata per i loro fattori M corrispondenti è pari o superiore al 25%, l'intera miscela viene classificata nella categoria Cronico 1 e, in tal caso, la procedura di classificazione è da ritenersi conclusa.

Se la miscela non è classificata nella categoria Cronico 1, occorre verificare se sia da classificare nella categoria Cronico 2. Qualora la somma delle concentrazioni (in %) di tutti i componenti classificati nella categoria Cronico 1, moltiplicata per 10 e moltiplicata per i corrispondenti fattori M, e addizionata alla somma di tutti i componenti classificati nella categoria Cronico 2 fosse pari o superiore al 25%, la miscela si classifica nella categoria Cronico 2. In tal caso la procedura di classificazione si può ritenere conclusa, altrimenti occorre verificare l'eventuale classificazione della miscela nelle categorie Cronico 3 o Cronico 4.

L'ulteriore applicazione del metodo (cioè eventuale classificazione della miscela nelle categorie Cronico 3 o 4) non è sviluppato nel presente documento, tenuto conto che il D.Lgs.105/2015 considera solo le categorie Cronico 1 e 2. L'applicazione del metodo della somma per il pericolo a lungo termine (cronico) è riportata in tabella 5.

Somma dei componenti	Miscela classificata
$\sum (C_i, \text{Tossicità cronica, categoria 1} \times M_i)$	$\geq 25\%$ Categoria Cronico 1
$[(C_i, \text{Tossicità cronica, categoria 1} \times M_i \times 10) + (C_i, \text{Tossicità cronica, categoria 2} \times M_i)]$	$\geq 25\%$ Categoria Cronico 2

Tabella 5- Criteri di classificazione delle miscele – tossico cronico per l'ambiente di categoria 1 o 2 (Tabella 4.1.2 del CLP)

Ad esempio, nel caso in cui in una miscela fosse presente un componente classificato pericoloso per l'ambiente, di categoria Cronico 1 con un fattore M pari a 10 e in concentrazione del 5 %, si dovrà assegnare alla miscela la pericolosità come tossico cronico di categoria 1 in quanto:

$$5_{(\text{concentrazione})} \times 10_{(\text{fattore moltiplicativo})} > 25\%$$

Esempio 1

Sostanza	% m/m	Classificazione CLP	Fattori M _{acuto}	Fattori M _{cronico}
A	10	Aquatic Acute 1 H400	1	-
B	5	Aquatic Acute 1 H400	1	-
C	5	H400 Aquatic Acute 1 e Aquatic Chronic 1 H410	1	1
D	80	Non classificata per pericoli per l'ambiente acquatico sia acuto sia cronico	-	-

La classificazione per il pericolo acuto è: $\Sigma (\text{Acute } 1 \times M) \geq 25\%$

Usando la classificazione dei componenti della miscela: $(1 \times 10) + (1 \times 5) + (1 \times 5) = 20$ (che è $<25\%$). Pertanto nessuna classificazione per il pericolo acuto per l'ambiente acquatico

La classificazione per il pericolo cronico 1 è: $\Sigma (\text{Chronic } 1 \times M) \geq 25\%$

Si usa la classificazione dei componenti della miscela che, in questo caso, include un unico componente (il componente C) classificato Chronic 1: $(1 \times 5) = 5$ (che è $<25\%$). Pertanto, nessuna classificazione per il pericolo cronico 1 per l'ambiente acquatico

Risultato: la miscela non si classifica pericolosa per l'ambiente acquatico sia per pericolo acuto sia per pericolo cronico.

Esempio 2

Sostanza	% m/m	Classificazione CLP	Fattori M _{acuto}	Fattori M _{cronico}
A	10	Aquatic Acute 1 H400	1	-
B	5	Aquatic Acute 1 H400	1	-
C	5	Aquatic Acute 1 H400e Aquatic Chronic 1 H410	10	1
D	80	Non classificata per pericoli per l'ambiente acquatico sia acuto sia cronico	-	-

La classificazione per il pericolo acuto è: $\Sigma (\text{Acute } 1 \times M) \geq 25\%$

Usando la classificazione dei componenti della miscela: $(1 \times 10) + (1 \times 5) + (10 \times 5) = 65$ (che è $>25\%$). Pertanto, la miscela si classifica per il pericolo Acuto 1

Risultato: la miscela è classificata Aquatic Acute 1 H400 con limiti Seveso per SSI di 100 ton e per SSS di 200 ton.

4. I RIFIUTI DELLE ATTIVITÀ GALVANICHE

Come anticipato in premessa, occorre rammentare che i rifiuti presenti in uno stabilimento galvanico potrebbero rientrare nel campo di applicazione del D.lgs.105/2015, tenuto conto della nota 5 dell'Allegato 1 al decreto *“le sostanze pericolose che non sono comprese nel regolamento (CE) n. 1272/2008, compresi i rifiuti, ma che si trovano o possono trovarsi in uno stabilimento e che presentano o possono presentare, nelle condizioni esistenti in detto stabilimento, proprietà analoghe per quanto riguarda la possibilità di incidenti rilevanti, sono provvisoriamente assimilate alla categoria o alla sostanza pericolosa specificata più simile che ricade nell'ambito di applicazione del presente decreto”*.

Questo vuol dire che, in relazione alle condizioni esistenti nello stabilimento considerato, possono essere presenti dei rifiuti da assimilare a miscele pericolose. Ciò comporta che tali rifiuti debbano essere classificati anche secondo i criteri del Regolamento CLP, oltre che in accordo con le classi di pericolo previste dal Regolamento (UE) 1357/2014 e dal Regolamento (UE) 2017/997 relativamente alla classe di pericolo HP14.

È opportuno evidenziare che solo alcune classi necessitano di valutazione ai fini della possibile assoggettabilità di un rifiuto al D.lgs.105/2015; si tratta, in particolare delle seguenti classi di pericolo:

- HP3 – “infiammabile”
- HP5 – “Tossicità specifica per organi bersaglio (STOT)”/”Tossicità in caso di aspirazione”
- HP6 – “Tossico”
- HP14 – “Ecotossico”

Per quanto riguarda la classe HP3, i criteri per la sua attribuzione si basano su prove sperimentali, in analogia all'attribuzione delle categorie di pericolo di cui al Regolamento CLP.

Relativamente alle classi HP5, HP6 e HP14 è necessario evidenziare che la loro attribuzione non necessariamente comporta l'appartenenza alle categorie di pericolo H1, H2, H3, E1, E2 dell'Allegato 1 al D.lgs.105/2015, poiché i criteri dettati dal Regolamento CLP sono differenti da quelli stabiliti dal Regolamento (UE) 1357/2014 e dal Regolamento (UE) 2017/997 per quanto concerne la classe HP14.

Di seguito si riporta una tabella con le indicazioni di massima delle possibili corrispondenze tra classificazione ai sensi della direttiva 2012/18/UE (Seveso III) e della direttiva 2008/98/CE.

Quanto riportato in tabella rappresenta solo indicazioni di massima di possibili corrispondenze tra la classificazione dei rifiuti e la classificazione ai sensi della direttiva Seveso III. Infatti, come già detto, i criteri previsti ai fini della classificazione dei rifiuti non sono del tutto sovrapponibili ai criteri CLP.

Non esiste, pertanto, una trasposizione diretta e univoca tra le caratteristiche di pericolo HP e le categorie Seveso. La valutazione deve essere quindi effettuata caso per caso, anche per i rifiuti non pericolosi.

Caratteristiche di pericolo HP	Codici di indicazione di pericolo H (CLP) Regolamento (UE) 1357/2014		
	Informazioni supplementari sui pericoli (EUH)	Codici di classe e categoria di pericolo (CLP)	POSSIBILI Categorie di pericolo – Allegato 1 al D.lgs 105/2015
HP1 «Esplosivo»	H200	Unst. Expl.	P1a
	H201	Expl. 1.1	P1a
	H202	Expl. 1.2	P1a

Caratteristiche di pericolo HP	Codici di indicazione di pericolo H (CLP) Regolamento (UE) 1357/2014 Informazioni supplementari sui pericoli (EUH)	Codici di classe e categoria di pericolo (CLP)	POSSIBILI Categorie di pericolo – Allegato 1 al D.lgs 105/2015
	H203	Expl. 1.3	P1a
	H204	Expl. 1.4	P1b (nota 10)
	H240	Self-react. A	P6a
	H240	Org. Perox. A	P6a
	H241	Self-react. B	P6a
	H241	Org. Perox. B	P6a
HP2«comburente»	H270	Ox. Gas 1	P4
	H271	Ox. Liq. 1	P8
	H271	Ox. Sol. 1	P8
	H272	Ox. Liq. 2	P8
	H272	Ox. Liq. 3	P8
	H272	Ox. Sol. 2	P8
	H272	Ox. Sol. 3	P8
HP3«Infiammabile»	H220	Flam. Gas 1	P2
	H221	Flam. Gas 2	P2
	H222	Aerosol 1	P3a/P3b (nota 11.1)
	H223	Aerosol 2	P3a/P3b (nota 11.1-2)
	H224	Flam. Liq. 1	P5a (nota 12)
	H225	Flam. Liq. 2	P5a/P5b/P5c (nota 12)
	H226	Flam. Liq. 3	P5a/P5b/P5c (nota 12)
	H228	Flam. Sol. 1	-
	H228	Flam. Sol. 2	-
	H242	Self-react. CD	P6b
	H242	Self-react. EF	P6b
	H242	Org. Perox. CD	P6b
	H242	Org. Perox. EF	P6b
	H250	Pyr. Liq. 1	P7
	H250	Pyr. Sol. 1	P7
	H251	Self-heat.1	-
	H252	Self-heat. 2	-
	H260	Water-react. 1	O2
	H261	Water-react. 2	-
	H261	Water-react. 3	-
	H314	Skin corr. 1A	-

Caratteristiche di pericolo HP	Codici di indicazione di pericolo H (CLP) Regolamento (UE) 1357/2014 Informazioni supplementari sui pericoli (EUH)	Codici di classe e categoria di pericolo (CLP)	POSSIBILI Categorie di pericolo – Allegato 1 al D.lgs 105/2015
HP4 «Irritante – Irritazione cutanea e lesioni oculari»	H315	Skin irrit. 2	-
	H318	Eye dam. 1	-
	H319	Eye irrit. 2	-
	H315+H319	Skin irrit. 2+ Eye irrit. 2	-
HP 5 «Tossicità specifica per organi bersaglio (STOT)/Tossicità in caso di aspirazione»	H370	STOT SE 1	H3
	H371	STOT SE 2	-
	H335	STOT SE 3	-
	H372	STOT RE 1	-
	H373	STOT RE 2	-
	H304	Asp. Tox. 1	-
HP 6 “Tossicità acuta”	H300	Acute Tox. 1 (oral)	H1
	H300	Acute Tox. 2 (oral)	H2
	H301	Acute Tox. 3 (oral)	H2 (cfr.nota 7)
	H302	Acute Tox. 4 (oral)	-
	H310	Acute Tox. 1 (dermal)	H1
	H310	Acute Tox. 2 (dermal)	H2
	H311	Acute Tox. 3 (dermal)	-
	H312	Acute Tox. 4 (dermal)	-
	H330	Acute Tox. 1 (inh.)	H1
	H330	Acute Tox. 2 (inh.)	H2
	H331	Acute Tox. 3 (inh.)	H2
	H332	Acute Tox. 4 (inh.)	-
HP 7 “Cancerogeno”	H350	Carc. 1A	Voce nominale n.33
	H350	Carc. 1B	
	H351	Carc. 2	
HP8 “Corrosivo”	H314	Skin Corr. 1A	-
	H314	Skin Corr. 1B	-
	H314	Skin Corr. 1C	-
HP 9 “Infettivo”:	-	-	-
HP 10”Tossico per la riproduzione”	H360	Repr. 1A	-
	H360	Repr. 1B	-
	H361	Repr. 2	-
HP 11 “Mutageno”	H340	Muta. 1A	-

Caratteristiche di pericolo HP	Codici di indicazione di pericolo H (CLP) Regolamento (UE) 1357/2014 Informazioni supplementari sui pericoli (EUH)	Codici di classe e categoria di pericolo (CLP)	POSSIBILI Categorie di pericolo – Allegato 1 al D.lgs 105/2015
	H340	Muta. 1B	-
	H341	Muta. 2	-
HP 12 “Liberazione di gas a tossicità acuta”	EUH029	-	O3
	EUH031	-	-
	EUH032	-	-
HP 13 “Sensibilizzante”	H317	Skin Sens 1	-
	H334	Resp. Sens 1	-
HP 14 “Ecotossico”	H400	Aquatic Acute 1	E1
	H410	Aquatic Chronic 1	E1
	H411	Aquatic Chronic 2	E2
	H412	Aquatic Chronic 3	-
	H413	Aquatic Chronic 4	-
	H420	Ozone	-
HP 15 “Rifiuto che non possiede direttamente una delle caratteristiche di pericolo summenzionate ma può manifestarla successivamente”.	H205	Pericolo di esplosione di massa in caso di incendio	P1a
	EUH001	Esplosivo allo stato secco	-
	EUH019	Può formare perossidi esplosivi	-
	EUH044	Rischio di esplosione per riscaldamento in ambiente confinato	-
-	EUH014	-	O1
-	-	Divisione 1.5	P1a
-	-	Divisione 1.6	P1a
-	-	Sostanze o miscele aventi proprietà esplosive in conformità al metodo A.14 del Regolamento (CE) n. 440/2008 (cfr. nota 9) e che non fanno parte delle classi di pericolo dei perossidi organici e delle sostanze e miscele autoreattive	P1a

Tabella 6- possibili corrispondenze tra classificazione ai sensi della direttiva 2012/18/UE (Seveso III) e della direttiva 2008/98/CE

Note di cui all'allegato I alla direttiva Seveso III e all'allegato 1 al d.lgs 105/2015 richiamate dalla tabella:

- 7. Le sostanze pericolose con tossicità acuta che ricadono nella categoria 3, per via orale (H 301) rientrano nella voce H2 TOSSICITA' ACUTA nei casi in cui non sia ricavabile una classificazione di tossicità acuta per inalazione, nè una classificazione di tossicità acuta per via cutanea, ad esempio per la mancanza di dati conclusivi sulla tossicità per inalazione e per via cutanea.
- 9. È necessario effettuare prove delle proprietà esplosive delle sostanze e miscele solo se la procedura di screening di cui all'appendice 6, parte 3, delle raccomandazioni delle Nazioni Unite sui trasporti di merci pericolose, Manuale delle prove e dei criteri (Manuale delle prove e dei criteri delle Nazioni Unite) stabilisce che la sostanza o miscela può avere proprietà esplosive.
- 10. Gli esplosivi della divisione 1.4 non imballati o re imballati sono assegnati alla categoria P1a, tranne ove sia dimostrato che il pericolo corrisponde sempre alla divisione 1.4 ai sensi del regolamento (CE) n. 1272/2008.
- 11.1. Gli aerosol infiammabili sono classificati sulla base del D.P.R. n. 741 del 21 luglio 1982 e s.m.i. emanato in attuazione della direttiva 75/324/CEE⁴ del Consiglio, del 20 maggio 1975, per il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative agli aerosol. Gli aerosol «estremamente infiammabili» e «infiammabili» di cui alla direttiva 75/324/CEE corrispondono agli aerosol infiammabili, rispettivamente, della categoria 1 o 2 del regolamento (CE) n. 1272/2008.
- 11.2. Per poter rientrare in questa categoria occorre documentare che il generatore aerosol non contiene nè gas infiammabili della categoria 1 o 2 nè liquidi infiammabili della categoria 1.
- 12. Secondo l'allegato I, paragrafo 2.6.4.5, del regolamento (CE) n. 1272/2008, non è necessario classificare nella categoria 3 i liquidi con un punto di infiammabilità superiore a 35 °C se sono stati ottenuti risultati negativi nel test di mantenimento della combustione L.2, parte III, sezione 32 del Manuale delle prove e dei criteri delle Nazioni Unite. Questo criterio non vale però in condizioni di temperatura o pressione elevate e pertanto tali liquidi sono classificati in questa categoria.

5. INDICAZIONI SULLA QUALITÀ DEI DATI SPERIMENTALI UTILIZZATI PER LA CLASSIFICAZIONE DELLE MISCELE

In termini generali, per la classificazione di sostanze e miscele relativamente ai pericoli per la salute e ai pericoli per l'ambiente il Regolamento CLP definisce una procedura che tiene conto delle informazioni disponibili per una determinata sostanza o miscela.

In primo luogo, occorre verificare se esistono dati sulla sostanza/miscela derivanti da prove sperimentali e, qualora questi non fossero disponibili, occorre verificare se esistono dati sui singoli componenti e su miscele simili, sufficienti a caratterizzare i pericoli della miscela secondo i cosiddetti "principi ponte"; in alternativa,

⁴ la direttiva Aerosol 75/324/CEE è stata modificata dalla Direttiva (UE) 2016/2037 della Commissione del 21 novembre 2016. Il d.lgs 105/2015 riporta la precedente direttiva, perché non è stato aggiornato, come d'altronde anche i riferimenti normativi dell'articolo 2 del Regolamento REACH per i cosmetici, Regolamento (CE) n. 1223/2009 e per i rifiuti Direttiva 2008/98/CE, non sono stati riportati, ma sono indicati ancora quelli precedenti precisamente direttiva 76/768/CEE per i cosmetici e direttiva 2006/12/CE per i rifiuti.

la classificazione delle miscele avviene in base ai componenti secondo le formule (additività, somma) definite dal Regolamento CLP o sulla base delle concentrazioni dei componenti.

5.1. L'attendibilità delle prove sperimentali: il KLIMISCH SCORE

Il Klimish Score è un sistema di categorizzazione per valutare l'attendibilità degli studi tossicologici ed ecotossicologici che può essere applicato anche a studi chimico fisici e sul destino e comportamento ambientali. Il Klimish Score considera tre categorie di attendibilità: affidabilità, adeguatezza, pertinenza. Ulteriore elemento da prendere in considerazione è la quantità, come riportato nei documenti "Weight of Evidence/Uncertainty in Hazard Assessment" (ECHA, 2017) e "Guida alle prescrizioni in materia di informazione e alla valutazione della sicurezza chimica" Capitolo R.4: Valutazione delle informazioni disponibili (ECHA, 2011).

Riassumendo gli elementi da considerare sono:

- a) **affidabilità** viene valutata la qualità intrinseca di un rapporto di prova o di una pubblicazione relativa a una metodologia preferibilmente standardizzata e al modo in cui sono descritti la procedura sperimentale e i risultati per dare evidenza della chiarezza e della plausibilità dei risultati [ad esempio se è stato effettuato secondo i requisiti GLP - Buona prassi di laboratorio – se il metodo sperimentale utilizzato è conforme alle metodiche OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) o ad altri metodi riconosciuti a livello internazionale, l'anno in cui è stato eseguito lo studio, in quale rivista è stato pubblicato];
- b) **pertinenza** riguarda la misura in cui i dati e/o le prove sono appropriati per l'identificazione di un particolare pericolo o caratterizzazione del rischio (ad esempio che per il calcolo della tossicità acuta sia stato determinato il valore di LC₅₀ e non il NOAEL- No Observed Adverse Effect Level – che è un valore di tossicità cronica);
- c) **adeguatezza** definisce sostanzialmente l'utilità dei dati ai fini della valutazione dei pericoli/rischi; quando sono disponibili più di una serie di dati per ciascun effetto, il peso maggiore è attribuito a quelli più affidabili e pertinenti;
- d) **quantità**, cioè la disponibilità di più fonti di informazioni che portano alle stesse conclusioni e forniscono un'evidenza della prova.

Generalmente, soltanto gli studi con Klimish Score di 1 o 2 possono essere utilizzati da soli per coprire un endpoint (cioè la caratteristica tossicologica, chimico/fisica misurata ad esempio DL₅₀, tensione di vapore). Tuttavia, studi con Klimish Score 3 e 4 possono ancora essere utilizzati come studi di supporto o come parte di una forza probante dei dati.

Punteggio	Categoria	Definizione
1	Affidabile senza restrizioni	Studi o dati provenienti dalla letteratura o relazioni che sono stati effettuati o generati in base a linee guida generalmente vigenti e/o accettate a livello internazionale (preferibilmente eseguiti secondo GLP), o in cui i parametri di prova documentati si basano su una linea guida specifica (nazionale) per i test (preferibilmente eseguiti secondo GLP ⁵), o in cui tutti i parametri descritti sono strettamente correlati/paragonabile ad un metodo di linea guida.

⁵ GLP - Good Laboratory Practice: È un approccio di tipo gestionale delle attività di laboratorio che coinvolge i processi organizzativi e la conduzione degli studi di laboratorio, come sono programmati, condotti, controllati, registrati e riportati.

Punteggio	Categoria	Definizione
2	Affidabile con restrizioni	Studi o dati provenienti dalla letteratura, relazioni (per lo più non eseguiti in conformità alle GPL), in cui i parametri di prova documentati non sono totalmente conformi alle specifiche linee guida di test, ma sono sufficienti per accettare i dati o in cui sono descritte indagini che non possono essere ricondotte a una linea guida specifica, ma che sono comunque ben documentate e scientificamente accettabili
3	Non affidabile	Studi o dati provenienti dalla letteratura/relazioni in cui si sono verificate interferenze tra il sistema di misurazione e la sostanza in esame o in cui sono stati usati organismi/sistemi di prova che non sono pertinenti in relazione all'esposizione (ad esempio, vie di applicazione non fisiologiche) o che sono stati eseguiti o generati secondo un metodo non accettabile, la cui documentazione non è sufficiente per la valutazione e non è convincente per un giudizio esperto.
4	Non attribuibile	Studi o dati provenienti dalla letteratura, che non forniscono sufficienti dettagli sperimentali e che sono elencati solo in brevi riassunti o nella letteratura secondaria (libri, rassegne, ecc.)

Tabella 7- Categorie di affidabilità secondo il Klimisch Score

Per valutare l'affidabilità di un dato sperimentale è necessario acquisire **almeno**⁶ le seguenti informazioni:

- 1) purezza della sostanza studiata;
- 2) data di esecuzione dello studio;
- 3) riferimenti alla pubblicazione dello studio;
- 4) linee guida seguite;
- 5) Se effettuato in GLP o no;
- 6) risultato e relativa classificazione e/o conclusione;
- 7) sommario dello studio.

Di seguito si riportano alcune **fonti** di dati e informazioni per dati chimico/fisici, tossicologici ed ecotossicologici, ecc.:

- ECHA Inventario delle Classificazioni ed Etichettature (C&L Inventory) (<http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory>) Banca dati mantenuta da ECHA, contiene informazioni sulla classificazione ed etichettatura di sostanze notificate e registrate ricevute da produttori e importatori;
- <http://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals> (Valutazioni CoRAP, Risk Assessment condotti secondo la normativa precedente il REACH);
- Echemportal (proprietà chimico fisiche, dati tossicologici, ecotossicologici e sul destino ambientale) (<http://www.echemportal.org/echemportal/>)
- GESTIS Substance Database (Classificazioni, dati tossicologici, ecotossicologici, proprietà fisico-chimiche) (<https://gestis-database.dguv.de/>);

⁶ Solo il Test Report completo redatto secondo le corrispondenti linee guida OECD permette una valutazione approfondita da parte di esperti.

- INERIS - Portail Substances Chimiques (dati tossicologici ed ecotossicologici) <http://www.ineris.fr/substances/fr/>
- <http://www.ecetoc.org/publications> (dati tossicologici)
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (dati tossicologici)

Ulteriori riferimenti (organizzazioni internazionali):

- Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC): <http://monographs.iarc.fr/>
- OMS: www.who.int/home/reports.html
- US-EPA - access to the Federal Register: www.epa.gov
- ATSDR data bank: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>

5.2. I controlli di conformità dell'ECHA sulle registrazioni delle sostanze

L'art. 41 del REACH prevede che l'ECHA possa esaminare in qualsiasi momento qualunque fascicolo di registrazione allo scopo di verificare se le informazioni trasmesse dai dichiaranti sono conformi ai requisiti giuridici.

Dopo aver verificato l'identità della sostanza, i controlli di conformità valutano le informazioni sulla sicurezza chimica presenti nel fascicolo, compresa la relazione sulla sicurezza chimica o parti specifiche del fascicolo, come ad esempio le informazioni relative alla protezione della salute umana o dell'ambiente.

I controlli sono effettuati a campione in misura non inferiore al 20% dei fascicoli di registrazione relativi a ciascuna fascia di tonnellaggio (REACH, art. 41, paragrafo 5). La scelta dei fascicoli per il controllo di conformità da parte dell'ECHA può essere casuale o mirata (ossia effettuata sulla base di preoccupazioni specifiche). Nel controllo di conformità mirato, l'ECHA valuta una parte specifica del fascicolo di registrazione (per esempio, determinati endpoint in IUCLID o nella relazione sulla sicurezza chimica - CSR), ai fini della verifica di un particolare aspetto critico. Ciò permette all'ECHA di orientare i controlli verso *endpoint* che sono stati individuati come importanti per un uso sicuro delle sostanze.

I controlli di conformità normalmente sono condotti sui fascicoli di registrazione per sostanze interessate dal piano d'azione a rotazione a livello comunitario (elenco CoRAP). Il controllo di conformità si concentra su otto *endpoint* chiave, delineati nella nuova strategia di controllo della conformità. Questi sono la genotossicità, la tossicità a dose ripetuta, la tossicità per lo sviluppo pre-natale, la tossicità per la riproduzione, la cancerogenicità, la tossicità a lungo termine per gli organismi acquatici, la biodegradazione e il bioaccumulo. Questi sono gli endpoint chiave per l'identificazione delle sostanze che destano preoccupazione e permetteranno di stabilire se ci si possa attendere che vengano soddisfatti i criteri per le sostanze estremamente preoccupanti.

L'ECHA può avviare in qualsiasi momento un controllo di conformità su qualsiasi fascicolo, per verificare se le informazioni presentate dai dichiaranti sono conformi ai requisiti di legge. È possibile che i dichiaranti vogliano rivedere i propri fascicoli di registrazione e aggiornarli con eventuali informazioni nuove e/o pertinenti compreso, laddove applicabile, un aggiornamento della relazione sulla sicurezza chimica (CSR) (<https://echa.europa.eu/it/regulations/reach/evaluation/compliance-checks>).

Come si può osservare, sia i dati di tossicità acuta, sia le proprietà chimico-fisiche non rientrano tra le informazioni sottoposte a controllo da parte dell'ECHA. Tale situazione potrebbe rappresentare un aspetto critico, tenuto conto che tali dati, relativi alla tossicità acuta e alle proprietà chimico-fisiche delle sostanze, devono essere utilizzati per la classificazione delle miscele e per la redazione delle relative SDS.

5.3. Adeguatezza dei dati tossicologici

La valutazione dell'adeguatezza di dati tossicologici viene fatta durante la fase di preparazione del dossier di registrazione prendendo in considerazione i seguenti aspetti rilevanti:

- definizione dell'identità della sostanza sottoposta a test: definizione delle impurezze, della sua stabilità, eventuale presenza di isomeri;
- stato fisico (solido, liquido, vapore, gas, polveri e nebbie);
- dimensione granulometrica e sua distribuzione (in particolare per la via inalatoria di esposizione);
- tipologia di cavia e sesso (i due generi possono avere sensibilità diversa);
- presenza del campione di controllo dove opportuno;
- % di superficie esposta (nel caso della via cutanea 10%);
- scelta delle dosi da testare;
- modalità di somministrazione;
- tempo di osservazione post-somministrazione (deve essere 14 giorni);
- approccio statistico, linee guida seguita, se eseguito in Good Laboratory Practice (GLP), fonte;
- nel caso di READ-ACROSS (raggruppamento per categorie simili di sostanze, ad esempio, ZnCl_2 e ZnSO_4), non basta la presenza dello stesso gruppo funzionale, anche il Peso Molecolare, la presenza di altri gruppi funzionali, e le proprietà chimico fisiche devono essere simili (può cambiare l'assorbimento la distribuzione, il metabolismo, l'eliminazione, ecc...).

La presente linea guida fa riferimento ai medesimi criteri. Le valutazioni di cui sopra, a giudizio degli esperti⁷, costituiscono la verifica delle informazioni che dovrebbero essere riportate in uno studio tossicologico per la verifica della sua attendibilità, nel rispetto delle linee guida applicabili e delle migliori prassi. Si fa presente che se non sono soddisfatti, tutti o in parte, gli aspetti rilevanti sopra riportati, il test potrebbe essere utile ai fini della definizione della categoria (Acute Tox. 1-2-3-4) e dell'intervallo di valori sperimentali di tossicità ma, in linea generale, non è idoneo a definire il valore puntuale di ATE da utilizzare per il calcolo dell'ATE_{mix}.

Per intervallo di tossicità di valori sperimentali, riferito alla classificazione CLP, si intendono i valori di DL₅₀/CL₅₀ che definiscono le categorie previste dalla tabella 3.1.1 per le varie vie di esposizione (cutanea, orale, inalatoria). Per ogni intervallo avremo un valore minimo e uno massimo di DL₅₀/CL₅₀. Tutti le sostanze i cui valori di DL₅₀/CL₅₀ ricadono in questo intervallo di valori sperimentali di tossicità, avranno la stessa classificazione. Ad esempio, per la via di esposizione cutanea categoria 2, avremo il seguente intervallo $50 <$

⁷ Il giudizio di esperti (*expert judgment*) viene ampiamente richiamato in vari punti delle linee guida ECHA [Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R.7a: Endpoint specific guidance, Section R.7.4.3.2 (ECHA, 2017; Guidance on the Application of the CLP Criteria, Part 3, section 3.1.2.3.2. Evaluation of non-human data, pag. 240-241 (ECHA, 2017a)]

categoria 2 ≤ 200 , per cui tutte le sostanze con valori di DL_{50} cutanea compresi tra 50 e 200 mg/kg avranno la stessa classificazione CLP: Acute Toxic 2 H310

La valutazione dal dato tossicologico, per la tossicità acuta in vivo, è stata fatta con l'utilizzo di ToxRTool - Toxicological data Reliability Assessment Tool, disponibile al link:

https://joint-research-centre.ec.europa.eu/scientific-tools-and-databases/toxrtool-toxicological-data-reliability-assessment-tool_en

Elaborato da:

JOINT RESEARCH CENTRE Directorate F - Health, Consumers and Reference Materials Chemical Safety and Alternative Methods European Union Reference Laboratory for alternatives to animal testing (EURL ECVAM).

Lo strumento basato sul software "ToxRTool" (strumento di valutazione dell'affidabilità dei dati tossicologici) fornisce criteri e linee guida complete per la valutazione della qualità intrinseca dei dati tossicologici, rendendo così il processo decisionale di assegnazione di categorie di affidabilità più trasparenti e armonizzate. ToxRTool consiste di due parti, una per valutare in vivo e una per valutare dati in vitro. Il risultato principale dello strumento è l'assegnazione delle categorie Klimisch 1, 2 o 3 (Klimisch et al., 1997). Inoltre, lo strumento offre la possibilità di assegnare una categoria Klimisch in base al giudizio personale.

Un ulteriore strumento utile per la valutazione degli studi tossicologici in vivo e in vitro ed ecotossicologici, è disponibile sul sito: <http://www.scirap.org/>

SciRAP (Science in Risk Assessment and Policy) è una collaborazione tra il Dipartimento di Scienze Ambientali e Chimica Analitica (ACES), l'Università di Stoccolma e l'Istituto di Medicina Ambientale (IMM), Karolinska Institutet. SciRAP mette a disposizione una risorsa di reporting e valutazione, basata sul web sviluppata per facilitare e aumentare l'uso di studi di tossicità accademica ed ecotossicità nella valutazione normativa delle sostanze chimiche. È possibile valutare l'affidabilità, e la rilevanza degli studi tossicologici in vivo, in vitro ed ecotossicologici, con una check-list scaricabile in foglio excel.

Per ulteriori dettagli si veda l'ALLEGATO D - VALUTAZIONE DATI ECOTOSSICOLOGICI DEI DOSSIER ECHA. Si è ritenuto di utilizzare ToxRTool per gli studi in vivo, come supporto per la valutazione del Klimisch Score, in quanto più facilmente applicabile per le informazioni normalmente disponibili sul dossier di ECHA e per il fatto che il criterio valutativo del punteggio attribuito tramite "CRED"⁸ deve essere condiviso. Sicuramente risulta un approccio ancora più cautelativo rispetto ToxRTool.

(<http://www.scirap.org/Upload/Documents/SciRAP%20webinar%20CRED.pdf>)

⁸ CRED: CRITERIA FOR REPORTING AND EVALUATING ECOTOXICITY DATA CAROLINE T.A. MOERMOND, ROBERT KASE, MURIS KORKARIC, and MARLENE ÅGERSTRAND Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 35, No. 5, pp. 1297–1309, 2016

6. CLASSIFICAZIONE DEI BAGNI GALVANICI – ASSOGETTABILITÀ AL D.LGS.105/2015

Di seguito si riportano le classificazioni delle composizioni di bagni galvanici tra i più rappresentativi del settore, quali i bagni di cromo e quelli contenenti cianuri. Le classificazioni degli altri bagni galvanici comunemente utilizzati sono riportate negli allegati F1 e F2. Ai fini della corretta classificazione di un bagno galvanico, è necessario tener conto della sua reale composizione ed applicare le regole illustrate nel capitolo 4. Il criterio generale da seguire nella classificazione di una miscela è che ogni scelta effettuata deve essere dimostrata con evidenza oggettiva dei dati di input e delle valutazioni puntuali svolte. Per semplificare i calcoli ed avere le percentuali delle singole sostanze presenti nei bagni, negli esempi che seguono è stata considerata una densità di 1 g/ml.

Si tratta di una scelta consapevole del fatto che si possono trovare bagni con densità superiore all'unità, ad esempio nelle vasche di mordenzatura (concentrazione massima di 330 g/l, corrispondente a circa il 21% p/p , con densità pari a circa 1,6 g/l). La densità del bagno deve essere utilizzata per calcolare le percentuali dei singoli componenti della miscela a partire dalla concentrazione (g/ml) della sostanza aggiunta alla soluzione. In primo luogo, sono state individuate le sostanze rilevanti per la classificazione CLP ed aventi una classificazione pertinente con le categorie che rientrano nell'Allegato 1 al D.lgs.105/2015.

Per il calcolo della tossicità acuta della miscela sono stati analizzati i dati presenti nei dossier di registrazione (in particolare la LD_{50} e LC_{50}); inoltre è stata valutata l'attendibilità dei dati tossicologici e chimico-fisici delle sostanze nel database ECHA (<https://echa.europa.eu/it/home>). Sono stati utilizzati anche i valori di cATEPs, per le vie di esposizione applicabili, effettuando un confronto dei risultati rispetto ad una classificazione basata sui dati desunti dai dossier di registrazione che sono i dati che dovrebbero essere riportati nella sezione 11 delle schede dati di sicurezza. Per quanto riguarda la via di esposizione inalatoria, occorre tener presente quanto segue

- una sostanza si trova nello stato di "gas" se la sua temperatura è superiore alla temperatura critica (Allegato B del presente documento).
- generalmente sono trattate soluzioni liquide in equilibrio con lo stato di vapore
- sostanze solide che non sublimano e con tensione di vapore bassa o nulla a temperature di esercizio potrebbero essere escluse dai calcoli per la classificazione della miscela, come riportato negli esempi 12a e 12b della linea guida ECHA (Guidance on the Application of the CLP Criteria, Version 5.0 July 2017). La concentrazione delle stesse nei vapori, come dimostrato in alcuni esperimenti (cfr. Studio sulla tossicità acuta inalatoria, prodotto dall'*Institut National de l'Environnement Industriel et des risques – INERIS* - relativo alle miscele di triossido di cromo⁹), è molto bassa.
- Se la sostanza è stata classificata in uno stato fisico diverso da quello previsto nelle normali condizioni di utilizzo, deve essere convertito, a giudizio degli esperti, il valore ATE dello stato fisico, previsto nelle condizioni di utilizzo (es. n.12a pag. 267 della guida ECHA). La presenza di sostanze in una miscela con dati di tossicità in più forme fisiche (vapori, gas, polveri e nebbie), richiede che debba essere utilizzato il valore di cATPEs (ECHA, Guidance on the Application of the CLP Criteria, Version 5.0 July 2017, sezione

⁹ INERIS Etude de la toxicité aiguë de solutions de traitement de surface contenant de l'anhydride chromique administrées par inhalation chez le rat. Rapport d'étude SET/05/001

3.1.3.3.4. - *Special case for acute inhalation toxicity*), sebbene sia disponibile un valore di ATE affidabile per i singoli componenti (es. n.13 pag. 268).

- Si osserva che il Rapporto INAIL sul profilo di rischio del comparto galvanico¹⁰ (ad esempio per la cromatura punto 3.2b) riporta che Il lavoratore può essere esposto a nebbie ed aerosol contenenti cromo esavalente durante la fase di introduzione ed estrazione dei pezzi dai bagni, di pulizia delle vasche e di aggiunta dei prodotti, e allo stesso tempo si identificano le condizioni operative per evitarle e controllarla (temperatura, aspirazione localizzata, tensioattivi, ecc..). Analoghe considerazioni si ritrovano nel Chemical Safety Report¹¹ del CrO₃ Scenari di esposizione punto 9.1:

“Unnecessary mist generation in the chrome bath is controlled by effective process control (voltage/current optimisation) and by mist suppressants (lowered surface tension & foam blanket)”

- Il cromo triossido è una sostanza solida che, sciolta in acqua, dà luogo a una soluzione di acido cromico. Nonostante le alte temperature che possono essere raggiunte in una galvanica, il cromo triossido (in quanto specie inorganica con tensione di vapore trascurabile) non potrà passare in fase “*vapore*” se non in quantità molto basse (riferimento studio INERIS) mentre può prevedibilmente essere inalato sotto forma di “*nebbia*”, se esistono le condizioni chimico-fisiche (temperatura, umidità, flusso di aria e/o gas) per cui possano formarsi
- le considerazioni utilizzate per i sali anidri valgono anche per i sali idrati.

Per i bagni galvanici esaminati sono fornite le informazioni di seguito riportate, alcune delle quali sono state desunte dalla consultazione dei dossier di registrazione disponibili ad accesso libero sul sito di ECHA.

Per quanto riguarda le informazioni contenute nei fascicoli di registrazione ECHA le rende disponibili tramite il suo sito web tuttavia si sottolinea che i dati sono soggetti a diritti di proprietà intellettuale o altri diritti di terzi¹². Inoltre ECHA non si assume alcuna responsabilità riguardo alla correttezza delle informazioni contenute nei fascicoli che vengono messi a disposizione «tal quali» come fornite dai registranti.

La ricerca è stata effettuata nel periodo dicembre 2018 - gennaio 2019 (dati tossicologici e chimico-fisici) e aggiornata nel dicembre 2022:

- 1) composizione tipica del bagno
- 2) dati tossicologici e chimico-fisici
- 3) classificazione CLP della tossicità acuta della miscela
- 4) classificazione CLP dell'ecotossicità della miscela

Per i suddetti bagni sono state formulate le conclusioni finali relativamente all'assoggettabilità al D.Lgs.105/2015 mettendo anche in evidenza come un diverso stato fisico relativo alla via di esposizione inalatoria (vapori/nebbie), possa comportare una diversa classificazione della miscela e, conseguentemente, una possibile differente posizione rispetto ai dettami del D.Lgs.105/2015. Inoltre, nel presente capitolo sono stati esplicitati quei casi per i quali la valutazione dei dati tossicologici è risultata carente, comportando una classificazione con un elevato grado di inaffidabilità.

¹⁰ <https://www.inail.it/cs/internet/attivita/ricerca-e-tecnologia/area-salute-sul-lavoro/sistemi-di-sorveglianza-e-sostegno-al-servizio-sanitario-nazionale/profili-di-rischio-di-comparto.html>

¹¹ <https://echa.europa.eu/documents/10162/2182f067-c504-43d5-9249-be26ec936438>

¹² <https://echa.europa.eu/it/regulations/reach/registration/publishing-information-from-dossiers>

7. LA COMPOSIZIONE DEI BAGNI GALVANICI

7.1. Bagni di triossido di cromo

Le composizioni tipiche dei bagni al triossido di cromo sono le seguenti:

Sostanza	Formula	N. CAS	N. d'Indice	Classificazione CLP	Limiti di Concentrazione Specifici, Fattori M, Stima della Tossicità Acuta (STA)	% o g/l
cromo triossido	CrO ₃	1333-82-0	024-001-00-0	Ox. Sol. 1 H271 Acute Tox. 3* H301 Acute Tox. 3* H311 Acute Tox. 2* H330 Skin Corr. 1A H314 Skin Sens. 1 H317 Resp. Sens. 1 H334 Muta. 1B H340 Carc. 1A H350 Repr. 2 H361f*** STOT RE 1 H372** Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410	STOT SE 3; H335: C ≥ 1 %	200-400 g/l
acido solforico	H ₂ SO ₄	7664-93-9	016-020-00-8	Skin Corr. 1A H314	Eye Irrit. 2; H319: 5 % ≤ C < 15 % Skin Corr. 1A; H314: C ≥ 15 % Skin Irrit. 2; H315: 5 % ≤ C < 15 % (nota B)	2-4 g/l
acqua	H ₂ O	7732-18-5	-	Non classificato	-	Complemento a 100%

Tabella 8- Composizione tipica bagno triossido di cromo

7.1.1. La tossicità acuta e la tossicità per organi bersaglio dei bagni di cromo triossido

La sostanza rilevante per la classificazione per la tossicità acuta, osservando la composizione e le classificazioni riportate nella tabella precedente è il triossido di cromo, che non presenta tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione singola. Dal dossier di registrazione ECHA, si ricavano le informazioni di seguito riportate. Si utilizza il dossier di registrazione del Cromo Triossido in quanto queste sono le informazioni che dovremmo ritrovare nelle SDS. Link al dossier del cromo Triossido:

<https://echa.europa.eu/it/registration-dossier/-/registered-dossier/15927>

CrO ₃ -DATI DI TOSSICITA' ACUTA										
Via di esposizione	LD ₅₀ /LC ₅₀ (mg/kg)/ mg/L	Stato fisico	LG	GLP	Pur.	Animale	Anno	KS	Fonte	cATEps
Orale	52 (H ₂ CrO ₄) 44 (CrO ₃)	soluzione H ₂ CrO ₄	OECD 401	SI	ND	Ratto	1987	2	ECHA, d.	100 mg/kg
Cutanea	57 (H ₂ CrO ₄) 48 (CrO ₃)	soluzione H ₂ CrO ₄	OECD 402	SI	ND	coniglio	1987	1	ECHA, d.	300 mg/kg
Inalatoria	0,217 (H ₂ CrO ₄) 0,184 (CrO ₃)	aerosol H ₂ CrO ₄	EPA OTS 798.1150	SI	ND	ratto	1997	1	ECHA, d.	0,05 mg/l (nebbie)

Tabella 9- dati di tossicità acuta del triossido di cromo espresso come acido cromico H₂CrO₄. Si riportano anche i valori espressi come CrO₃. Utilizzando il fattore di conversione stechiometrico 0,847 dato dal rapporto dei pesi molecolari di 99,99 g/mol (CrO₃) e 118,01 g/mol (H₂CrO₄)

CrO ₃ -DATI CHIMICO-FISICI					
Stato fisico	Solubilità in acqua	Punto di fusione (1013 hPa)	Punto di ebollizione (1013 hPa)	Tensione di vapore	Fonte
solido	1,667 g/L	196°C	Si decompone a circa 250°C in Cr ₂ O ₃ e O ₂	ND	ECHA, d.

Tabella 10- dati chimico-fisici del triossido di cromo

Commenti al dossier 15927 del cromo Triossido

Di seguito si riportano le valutazioni condotte sui dati sperimentali tossicologici riportati nel dossier di registrazione, per ogni via di esposizione (orale, cutanea e inalatoria). Dopo le valutazioni si applicano le formule di calcolo previste per la tossicità per la salute e per l'ambiente.

■ Via di esposizione orale:

La sostanza testata è l'acido cromico H₂CrO₄ (N. CAS 7738-94-5). Non è riportato il grado di purezza.

- Test material information	
Constituent 1	
Reference substance name:	Chromic acid
EC Number:	231-801-5
EC Name:	Chromic acid
Cas Number:	7738-94-5
IUPAC Name:	dihydroxy(dioxo)chromium
Details on test material:	Test material name: chromic acid No further details reported

Figura 17 – Dati sulla sostanza utilizzata per il test, riportati nel dossier di registrazione. Non viene riportata la purezza e le condizioni di conservazione della sostanza

Nell'acido cromico, avente formula H_2CrO_4 , il cromo ha numero di ossidazione +6; si tratta di una specie molto ossidante e corrosiva. È un acido formato per protonazione dello ione cromato, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, che non può essere isolato in forma pura. Acido cromico è anche il nome comune, ma inappropriato, usato per il triossido di cromo, CrO_3 . Anche il triossido di cromo è corrosivo. Lo studio di tossicità acuta condotto nei ratti evidenzia che la causa primaria di morte dei ratti, entro tre giorni dalla somministrazione, è la corrosione del tratto gastrointestinale e non la tossicità sistemica.

Any other information on results incl. tables
The report indicates that the primary cause of death was gastrointestinal corrosion, rather than systemic toxicity.

Figura 18 – Indicazioni riportate nel dossier di registrazione

Come riportato nel dossier le informazioni disponibili sullo studio sono limitate e datate (1987). La linea guida OECD 401 "Acute Oral Toxicity" 1987 è stata cancellata il 17 dicembre 2002 (https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-401-acute-oral-toxicity_9789264040113-en), ma i risultati dello studio sono accettabili secondo le indicazioni OECD per il mutuo riconoscimento dei dati (MAD) (<https://www.oecd.org/env/ehs/testing/JM-decision-on-deleted-and-updated-TG.pdf>). Il dossier indica che lo studio rispetta le GLP ma, poiché le informazioni sono limitate, non è chiaro come sia stato possibile verificarle e il valore del Klimisch score pari a 2 appare inappropriato.

Administrative data	
Endpoint:	acute toxicity: oral
Type of information:	experimental study
Adequacy of study:	key study
Reliability:	2 (reliable with restrictions)
Rationale for reliability incl. deficiencies:	other: Limited reporting (study summary only) of a guideline-comparable study.

Figura 19 – Dati riportati nel dossier che specificano la tipologia di test utilizzato

La classificazione armonizzata è Acute Tox. 3* H301 Per tali motivi si utilizza il valore corrispondente di ATE=cATEps di 100 mg/kg.

Risultato della valutazione con il ToxRTool: Klimisch score pari a 3

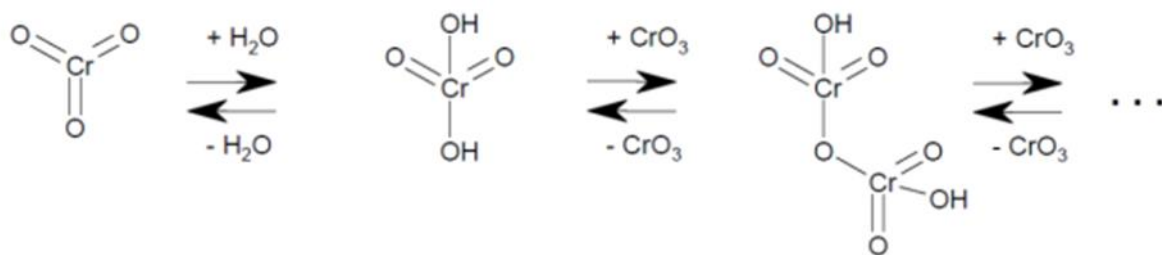


Figura 20 – Equilibrio del CrO_3 e dei suoi acidi corrispondenti in acqua

■ Via di esposizione cutanea.

Di seguito l'identificazione della sostanza utilizzata per il test sperimentale:

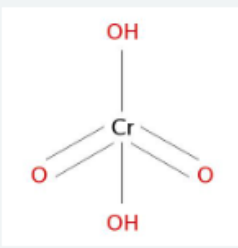
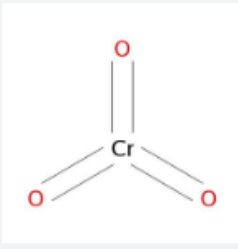
Test material	
- Test material information	
Constituent 1	
	Reference substance name: Chromic acid
	EC Number: 231-801-5
	EC Name: Chromic acid
	Cas Number: 7738-94-5
	Molecular formula: CrH_2O_4
	IUPAC Name: dihydroxy(dioxo)chromium
Constituent 2	
	Reference substance name: Chromium trioxide
	EC Number: 215-607-8
	EC Name: Chromium trioxide
	Cas Number: 1333-82-0
	Molecular formula: CrO_3
	IUPAC Name: trioxochromium
Details on test material:	None given

Figura 21 – Identificazione della sostanza riportata nel dossier di registrazione

Il dossier di registrazione riporta che le informazioni disponibili sullo studio sono poche e datate (1987). Viene indicato che lo studio rispetta le GLP ma in realtà, considerate le scarse informazioni disponibili, non si capisce come sia stato possibile verificarle e, il valore del Klimisch score pari a 1 appare inappropriato, per la mancanza di dettagli sulla purezza della sostanza utilizzata e delle modalità di conservazione.

Administrative data	
Endpoint:	acute toxicity: dermal
Type of information:	experimental study
Adequacy of study:	key study
Reliability:	2 (reliable with restrictions)
Rationale for reliability incl. deficiencies:	other: Limited reporting (study summary only): administration procedure not detailed

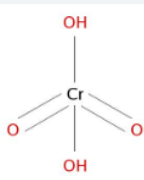
Figura 22 – Dati riportati nel dossier che specificano la tipologia di test utilizzato

La classificazione armonizzata è Acute Tox. 3 H311* tuttavia si evidenzia che il valore di DL₅₀ cutanea pari a 57 mg/kg, riportato nel fascicolo di registrazione, comporta la classificazione per la via di esposizione cutanea come Acute Tox. 2 H310 (indicata nel dossier). Il registrante ha infatti classificato in modo più severo rispetto alla classificazione armonizzata minima¹³. Tuttavia, in questa linea guida la valutazione è stata effettuata utilizzando il valore corrispondente di ATE=cATEps di 300 mg/kg per Acute Tox. 3* H311. Si dimostrerà in ogni caso che l'utilizzo del dato tossicologico riportato nel dossier, che implica una classificazione più severa per la via cutanea, non è rilevante ai fini dell'assoggettabilità alla Seveso dei Bagni al Cromo (vedi tabella 2).

Risultato della valutazione con il ToxRTool: Klimish score pari a 3

■ Via di esposizione inalatoria.

Lo studio è stato aggiornato nel tempo prima era stato effettuato con il triossido di cromo (CrO₃) ma con il sodio cromato (Na₂CrO₄) (N. CAS 7775-11-3) utilizzando i principi di Read-across. Ora invece è riportato nel dossier uno studio sperimentale del 1989 effettuato con un aerosol di acido cromatico. Non sono disponibili informazioni sulla purezza della sostanza, né sull'origine o modalità di conservazione.

Materials and methods	
Test guideline	
Qualifier:	according to guideline
Guideline:	EPA OTS 798.1150 (Acute inhalation toxicity)
Deviations:	no
GLP compliance:	yes
Test type:	standard acute method
Limit test:	no
Test material	
- Test material information	
Constituent 1	
	Reference substance name: Chromic acid
	EC Number: 231-801-5
	EC Name: Chromic acid
	Cas Number: 7738-94-5
	Molecular formula: CrH2O4
	IUPAC Name: dihydroxy(dioxo)chromium
Details on test material:	The test material is described as dark red flakes/granules

¹³ CLP Allegato VI 1.2.1. Classificazione minima

Per alcune classi di pericolo, compresa la tossicità acuta e STOT — esposizione ripetuta, la classificazione secondo i criteri enunciati nella direttiva 67/548/CEE non corrisponde direttamente alla classificazione in una classe e categoria di pericolo secondo il Regolamento CLP. In questi casi la classificazione figurante nell'Allegato VI del CLP è da considerarsi una classificazione minima e si applica se non è soddisfatta alcuna delle seguenti condizioni:

— il fabbricante o l'importatore ha accesso a dati o ad altre informazioni di cui alla parte 1 dell'allegato I che giustificano una classificazione in una categoria di maggiore gravità rispetto alla classificazione minima. Deve allora essere applicata la classificazione nella categoria di maggiore gravità

— la classificazione minima può essere precisata in base alla tabella di conversione dell'allegato VII quando lo stato fisico della sostanza utilizzata nelle prove di tossicità acuta per inalazione è noto al fabbricante o all'importatore. La classificazione stabilita in base all'allegato VII sostituisce allora, se ne differisce, la classificazione minima indicata nell'Allegato VI.

Figura 23 – Informazioni riportati nel dossier aggiornato, con le linee guida seguite e l'identificazione della sostanza utilizzata

Lo stato fisico è quello di aerosol, quindi un solido disperso in acqua, è specificato il numero di animali usati le concentrazioni individuali di esposizione. I ratti erano solo di sesso maschile e femminile è specificato il ceppo. Nello studio è riportato il MMAD (Mass Median Aerodynamic Diameter - diametro aerodinamico mediano di massa) che è una misura della distribuzione granulometrica ed è un parametro di rilievo in particolare negli studi per via inalatoria, per polveri e nebbie (Rif. Punto 3.1.2.3.2. Allegato I del CLP)

Il valore di CL_{50} di 217 mg/m³ corrisponde a 0,217 mg/L (riferito alla soluzione di acido cromico), lo stato fisico utilizzato per la classificazione è "polveri e nebbie" con classificazione risultante Acute Tox. 2 H330.

Per i bagni galvanici, nella classificazione della via di esposizione inalatoria si utilizza lo stato di nebbia sulla base delle indicazioni della tabella del Bertorelle¹⁴, che lo identifica come stato fisico principale degli inquinanti, ma si riportano per confronto i risultati dello stato di vapore nella tabella 11. Nel vapore¹⁵ per effetto di trascinamento è presente anche Cr VI.

Per un approfondimento su questo aspetto, si rimanda all'ALLEGATO B - CONSIDERAZIONI SULLA SCELTA DEL DATO TOSSICOLOGICO.

Risultato della valutazione con il ToxRTool: Klimish score pari a 3. **A giudizio del valutatore, l'assenza di informazioni relative alla purezza, all'origine e alla modalità di conservazione e stabilità della sostanza è una carenza che non permette l'attribuzione di Klimisch score pari a 1 o 2.**

A seguito della valutazione del dato tossicologico si ritiene opportuno utilizzare come valore di riferimento per la classificazione della via inalatoria il valore ATE=cATEps=0,05 mg/L (nebbie categoria Acute Tox.2)

Ulteriori informazioni.

Lo studio INERIS effettuato seguendo un protocollo derivato dalla linea guida OECD 403 (metodo B del regolamento metodi 440/2008/CE) e in conformità alla Buona Pratica di laboratorio, su vapori non aveva individuato un valore di LC_{50} non essendosi verificato alcun decesso tra i ratti nelle specifiche condizioni dello studio (PROT. ISS 18143-06/04/2009 pag.2/3). Come prevedibile nei vapori la concentrazione del Cr è molto bassa, nelle normali condizioni di utilizzo, nonostante ciò, la classificazione per la via di esposizione inalatoria, considerato anche il potenziale corrosivo e cancerogeno del Cr⁺⁶, appare opportuna.

Lo studio INERIS ha evidenziato come alle concentrazioni più basse studiate, i vapori avevano fino a 10 volte una concentrazione maggiore di Cr, questo potrebbe esser spiegato dalla formazione degli oligomeri illustrati nella fig. 5, presenti in quantità maggiori alle concentrazioni più elevate, che limitano il "trascinamento" nella fase di vapore del Cr. Nella tabella successiva riportiamo i risultati dei calcoli per la classificazione della tossicità per la salute per tutte le vie di esposizione (orale, cutanea, inalatoria) a seguito delle considerazioni sopra riportate, riportando per confronto le classificazioni per la via inalatoria considerando lo stato di nebbie prevalente e lo stato di vapore.

¹⁴ Trattato di Galvanotecnica, Volume II Eugenio Bertorelle, pag. 673 - Contaminanti atmosferici provenienti dai principali trattamenti galvanici

¹⁵ La quantità di vapore stimata, che si forma per un bagno al cromo alla temperatura di 55°C, è di 5 kg/m²/h 9. EXPOSURE ASSESSMENT (and related risk characterisation) for Chromium trioxide <https://echa.europa.eu/documents/10162/64c379c3-2441-4329-9529-b2102ad81e8bù>

Di seguito nella tabella le classificazioni risultanti della miscela del bagno al cromo alle diverse % di Triossido di Cromo.

%	DL ₅₀ orale cATEps 100 mg/kg	Classificazione orale Acute 3	DL ₅₀ cutanea cATEps 300 mg/kg	Classificazione cutanea Acute 3	CL ₅₀ Inalatoria cATEps 0,05 mg/L (nebbie)	Classificazione inalatoria Acute 2 (nebbia)	CL ₅₀ Inalatoria cATEps 0,5 mg/L (vapore)	Classificazione inalatoria Acute 2 (vapore)	Cat. Seveso
0,25	40000	NC	120000	NC	20,0	nc	200,0	nc	-
1	10000	NC	30000	NC	5,0	nc	50,0	nc	-
2	5000	NC	15000	NC	2,5	nc	25,0	nc	-
3	3333	NC	10000	NC	1,7	Acute 4	16,7	Acute 4	-
4	2500	NC	7500	NC	1,3	Acute 4	12,5	Acute 4	-
4,5	2222	NC	6667	NC	1,1	Acute 4	11,1	Acute 4	-
5	2000	Acute 4	6000	NC	1,0	Acute 3	10,0	Acute 3	H2
6	1667	Acute 4	5000	NC	0,8	Acute 3	8,3	Acute 3	H2
6,5	1538	Acute 4	4615	NC	0,8	Acute 3	7,7	Acute 3	H2
7	1429	Acute 4	4286	NC	0,7	Acute 3	7,1	Acute 3	H2
8	1250	Acute 4	3750	NC	0,6	Acute 3	6,3	Acute 3	H2
9	1111	Acute 4	3333	NC	0,6	Acute 3	5,6	Acute 3	H2
10	1000	Acute 4	3000	NC	0,5	Acute 2	5,0	Acute 3	H2
20	500	Acute 4	1500	Acute 4	0,3	Acute 2	2,5	Acute 3	H2
25	400	Acute 4	1200	Acute 4	0,2	Acute 2	2,0	Acute 2	H2
30	333	Acute 4	1000	Acute 3	0,2	Acute 2	1,7	acute 2	H2
40	250	Acute 3	750	Acute 3	0,1	Acute 2	1,3	acute 2	H2

Tabella 11- Risultati dei calcoli per la classificazione per la tossicità per i bagni al cromo per la salute secondo le 3 vie di esposizione (orale, cutanea, inalatoria), utilizzando le conversioni puntuali stimate (cATEps) a seguito della valutazione dei dati tossicologici descritta. Viene evidenziata la differenza per la via inalatoria tra lo stato di vapore e quello di nebbie.

Sulla base delle assunzioni fatte, miscele al 5% di triossido di cromo rientrano nel campo di applicazione del D.lgs.105/2015, categoria H2, per la via di esposizione inalatoria, indipendentemente dallo stato fisico di vapore o nebbie. La classificazione per le nebbie è più severa a concentrazioni maggiori del 10%, ma non è rilevante ai fini dell'assoggettabilità alla Seveso.

Utilizzando i dati del dossier senza alcuna valutazione avremo invece i seguenti risultati (si sono espressi i risultati i dati tossicologici DL₅₀/CL₅₀ (in CrO₃):

	DL ₅₀ orale 44 mg/kg	Classificazione orale Acute 3	DL ₅₀ cutanea 48 mg/kg	Classificazione cutanea Acute 2	CL ₅₀ Inalatoria 0,184 mg/L (nebbie)	Classificazione inalatoria Acute 2 (nebbie)	CL ₅₀ Inalatoria cATEps 0,5 mg/L (vapori)	Classificazione inalatoria Acute 2 (vapori)	Cat. Seveso
0,25	17600	NC	19200	NC	73,6	NC	200,0	NC	-
1	4400	NC	4800	NC	18,4	NC	50,0	NC	-
2	2200	NC	2400	NC	9,2	NC	25,0	NC	-
3	1467	Acute 4	1600	Acute 4	6,1	NC	16,7	acute 4	-
4	1100	Acute 4	1200	Acute 4	4,6	NC	12,5	acute 4	-
4,5	978	Acute 4	1067	Acute 4	4,1	NC	11,1	acute 4	-
5	880	Acute 4	960	Acute 3	3,7	NC	10,0	acute 3	H2
5,5	800	Acute 4	873	Acute 3	3,3	NC	9,1	acute 3	
6	733	Acute 4	800	Acute 3	3,1	NC	8,3	acute 3	
6,5	677	Acute 4	738	Acute 3	2,8	NC	7,7	acute 3	
7	629	Acute 4	686	Acute 3	2,6	NC	7,1	acute 3	
8	550	Acute 4	600	Acute 3	2,3	NC	6,3	acute 3	
9	489	Acute 4	533	Acute 3	2,0	NC	5,6	acute 3	
10	440	Acute 4	480	Acute 3	1,8	NC	5,0	acute 3	
15	293	Acute 3	320	Acute 3	1,2	Acute 4	3,3	acute 3	
18,4	239	Acute 3	261	Acute 3	1,0	Acute 3	2,7	acute 2	H2

Tabella 12- Risultati dei calcoli per la classificazione per la tossicità per la salute secondo le 3 vie di esposizione (orale, cutanea, inalatoria), utilizzando i dati tossicologici, in maniera acritica, senza alcuna valutazione di dettaglio sull'attendibilità del dato stesso. Viene evidenziata la differenza per la via inalatoria tra lo stato di vapore e quello di nebbie.

Conclusione

Con il 18,4 % (per la via inalatoria) si rientra in Seveso utilizzando il dato tossicologico (senza valutarlo, si ricorda che il dato non è relativo al CrO_3 , ma alla soluzione di acido cromico), con lo stato fisico di nebbie.

Se invece si utilizza lo stato di vapore o di nebbie con la conversione puntuale stimata di tossicità si rientra nella classificazione Acute Tox 3 H330, e perciò nella assoggettabilità alla Seveso per la categoria H2 con una concentrazione del 5%. Questa differenza non è significativa per le galvaniche che lavorano con bagni prossimi al 20%, in quanto le normali concentrazioni di lavoro per i bagni al cromo sono del 20-40%. Diventa significativa per la classificazione dei rifiuti invece che contengono concentrazioni di CrO_3 , inferiori al 20%.

Le conseguenze del nuovo studio di tossicità inalatoria (aggiornamento 23 settembre 2022) presentato è che aumenterebbe al 18,4% la concentrazione del bagno in Triossido di Cromo per avere la classificazione Acute Tox 3 H330 con lo stato di polvere e nebbie e rientrare nell'assoggettabilità alla Seveso per la categoria H2.

Con il precedente studio bastava il 10% di Triossido di Cromo per avere la classificazione Acute Tox 3 H330 con lo stato di polvere e nebbie e rientrare nell'assoggettabilità alla Seveso per la categoria H2.

Si evidenzia nuovamente che dal punto di vista Seveso, è la via di esposizione inalatoria, la discriminante per attribuire la categoria Seveso. Ad ogni modo l'unica categoria Seveso per la tossicità acuta è la H2 essendo la miscela al massimo classificabile per la via orale, cutanea acuta 3 e inalatoria acuta 2.

Si riassumono nella tabella seguente gli esiti della classificazione ai fini Seveso utilizzando il valore LC_{50} inalatorio presente nei dossier ed il valore cATpEs. Si osserva che dal punto di vista della Seveso visto considerato che si utilizzano % di CrO_3 (per le composizioni analizzate >20%), non ci sono differenze per l'assoggettabilità, siamo sempre in H2.

Esposizione	Categorie Seveso	
Via orale	H2	H1
$\text{DL}_{50} = 44 \text{ mg/kg CrO}_3$	-	-
cATpEs= 100 mg/kg CrO_3	-	-
Via cutanea		
$\text{DL}_{50} = 48 \text{ mg/kg CrO}_3$	-	-
cATpEs= 300 mg/kg CrO_3	-	-
Via inalatoria		
cATpEs= 0,5 mg/L (vapore) CrO_3	≥ 5	-
cATpEs= 0,05 mg/L (nebbie) CrO_3	≥ 5	-
$\text{LC}_{50} = 0,184 \text{ mg/L/4h (nebbie) slz CrO}_3$	$\geq 18,4$	-

Tabella 13- esiti della classificazione ai fini Seveso

Possiamo quindi concludere che un bagno al cromo, per la tossicità acuta, rientra in Seveso con una concentrazione minima del 5%, in H2, e non potrà essere mai rientrare nella categoria Seveso H1, in quanto la classificazione più severa della miscela non può essere più severa del componente più tossico (in questo caso per la via di esposizione inalatoria del Triossido di Cromo Acute 2)

7.1.2. L'ecotossicità dei bagni CROMO triossido

Dalla composizione tipica dei bagni Cromo triossido, identificata nella tabella n.8, si individuano le sostanze pertinenti per la classificazione CLP dell'ecotossicità acuta e cronica e si applicano le formule previste per il metodo della somma (punto 4.1.3.5.5 del CLP). Si utilizzano i fattori M_{acuto} e $M_{cronico}$ individuati per le sostanze pertinenti (si vedano l'ALLEGATO D – VALUTAZIONE DATI ECOTOSSICOLOGICI DEI DOSSIER ECHA e l'ALLEGATO E - TABELLA RIASSUNTIVA CON I FATTORI M INDIVIDUATI E RELATIVI RIFERIMENTI).

Vista la composizione del bagno, solo il triossido di cromo è significativo per la classificazione dell'ecotossicità, in quanto è l'unica sostanza classificata ecotossica secondo i criteri CLP (Aquatic Acute 1 H400 e Aquatic Chronic 1 H410) ed è presente in un intervallo di concentrazione del 20-40%. I fattori M individuati per il triossido di Cromo sono $M_{acuto}=1$ e $M_{cronico}=1$. Di seguito in tabella si riportano le formule previste dal CLP per la classificazione dell'ecotossicità, secondo il metodo della somma e i calcoli effettuati per gli estremi dell'intervallo di concentrazione previsti per il Triossido di Cromo nel bagno, allo scopo di verificare la classificazione per l'ecotossicità nel range di utilizzo del Triossido di Cromo nei bagni galvanici al CROMO Triossido. Nella prima colonna si riporta la classificazione corrispondente alla formula applicata nella seconda colonna, nella terza il calcolo effettuato, sulla base della percentuale minima o massima del Triossido di Cromo e della sua classificazione CLP. Nella quarta colonna l'esito.

1.Indicazione di pericolo	2.Formule	3.Calcolo	4.Classificazione	5.Cat. Seveso
H400	$[\sum Mxc(H400)] \geq 25\%$ (a)	$1 \times 20 = 20\%$	NO	E1
H410	$[\sum Mxc(H410)] \geq 25\%$ (b)	$1 \times 20 = 20\%$	NO	E1
H411	$[10 \times \sum Mxc(H410) + \sum xc(H411)] \geq 25\%$ (c)	$10 \times 1 \times 20 = 200$	SI	E2
H412	$[(\sum M \times 100 \times c(H410) + (10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412))] \geq 25\%$ (d)	-	-	-
H413	$[\sum c(H410) + \sum c(H411) + \sum c(H412) + \sum c(H413)] \geq 25\%$ (e)	-	-	N-

Tabella 14- Applicazione delle formule di calcolo per la classificazione dei bagni al Triossido di Cromo contenuti il 20% di CrO_3

Dall'applicazione del metodo della somma otteniamo: con il 20% di Triossido di Cromo e $M_{cronico}=1$ il bagno è classificato *Aquatic Chronic 2 H411* (formula 2 (c)). Per l'ecotossicità Acuta (formula 2 (a)) non raggiungiamo il 25%, con $M_{acuto}=1$, per cui non è classificabile per l'ecotossicità acuta.

Ripetiamo ora le valutazioni con il 40% in triossido di cromo vediamo nella tabella successiva il risultato:

1.Indicazione di pericolo	2.Formule	3.Calcolo	4.Classificazione	5.Cat. Seveso
H400	$[\sum Mxc(H400)] \geq 25\%$ (a)	$1 \times 40 = 40\%$	SI	E1
H410	$[\sum Mxc(H410)] \geq 25\%$ (b)	$1 \times 40 = 40\%$	SI	E1
H411	$[10 \times \sum Mxc(H410) + \sum xc(H411)] \geq 25\%$ (c)	-	-	-
H412	$[(\sum M \times 100 \times c(H410) + (10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412))] \geq 25\%$ (d)	-	-	-
H413	$[\sum c(H410) + \sum c(H411) + \sum c(H412) + \sum c(H413)] \geq 25\%$ (e)	-	-	-

Tabella 15 - Applicazione delle formule di calcolo per la classificazione dei bagni al Triossido di Cromo contenuti il 40% di CrO_3

Il bagno galvanico contenente il 40% di triossido di Cromo è classificato *Aquatic Acute 1 H400* e *Aquatic Chronic 1 H410* (E1). Questa classificazione si attribuisce a partire dal 25% in triossido di cromo nella miscela. Osservando le formule di calcolo applicabili, si osserva che la classificazione *Aquatic Chronic 2 H411* per il bagno al Cromo si raggiunge a partire dal 2,5% con $M_{cronico}=1$ (formula 2 (c)). A concentrazioni del 25% in

triossido di cromo si ottiene la classificazione Aquatic Chronic 1 H410 (formula 2 (b)). Mentre la classificazione Aquatic Acute 1 H400 si ottiene a partire dal 25%, $M_{\text{cronico}} = 1$ (formula 2 (a)). In conclusione, un bagno al cromo, per l'ecotossicità, entra in Seveso alla concentrazione minima del 2,5% in E2 e al 25% in E1.

7.1.3. Classificazione comburenza della miscela

Ricordiamo che, per i bagni al cromo, a fini Seveso va considerata anche la classe Solidi comburenti del CLP - *Oxidising solids*, Categoria 1; H271 che rientra nella classe P8 della Seveso III. Per concentrazioni $\geq 20\%$ di triossido di cromo come indicato nelle linee guida CLP Version 5.0 – July 2017, punto 2.13.4.1.1 pag. 200 bisogna valutare anche tale classificazione: *“La determinazione delle proprietà ossidanti di una soluzione acquosa di sostanze solide ossidanti e la classificazione come miscela ossidante non sono necessarie a condizione che la concentrazione di tutti gli ossidanti solidi nella soluzione acquosa sia inferiore o pari al 20% (p/p)”*.

Pertanto, i bagni galvanici con triossido di cromo $\geq 20\%$ sono classificati Ox. Sol. 1 H271 e quindi rientrano nella categoria Seveso P8 Liquidi e solidi comburenti. Dobbiamo rilevare comunque che i limiti sono gli stessi per la classe H2; quindi, ai fini Seveso questa classificazione per i bagni di triossido di cromo non è determinante per l'assoggettabilità.

7.1.4. Tabella riassuntiva per la verifica di assoggettabilità al D.lgs 105/2015 dei bagni al Cromo

Nella seguente tabella si riportano solo le classificazioni CLP, rilevanti ai fini Seveso e i limiti delle corrispondenti categorie Seveso, per le diverse percentuali di triossido di cromo, nelle normali condizioni di utilizzo, utilizzando lo stato fisico di nebbie e i valori di conversione in stima puntuale della tossicità acuta. Le stesse classificazioni¹⁶ si ottengono, come evidenziato precedentemente utilizzando i dati di DL_{50}/CL_{50} , ottenuto dal dossier di registrazione, come illustrato nei paragrafi precedenti.

Sostanze rilevanti ai fini Seveso	$CrO_3 \geq 20\%$	$CrO_3 \geq 25\%$	$CrO_3 = 30\%$	$CrO_3 \geq 40\%$
Classificazione CLP	Acute Tox.4 H302 Acute Tox.4 H312 Acute Tox.2 H330 Ox. Sol. 1 H271 Aquatic Chronic 2 H411	Acute Tox.4 H302 Acute Tox.4 H312 Acute Tox.2 H330 Ox. Sol. 1 H271 Aquatic acute 1 H400 Aquatic chronic 1 H410	Acute Tox.4 H302 Acute Tox.4 H312 Acute Tox.2 H330 Ox. Sol. 1 H271 Aquatic acute 1 H400 Aquatic chronic 1 H410	Acute Tox.4 H302 Acute Tox.4 H312 Acute Tox.2 H330 Ox. Sol. 1 H271 Aquatic acute 1 H400 Aquatic chronic 1 H410
Categorie Seveso	H2 (50 ton – 200 ton) E2 (200 ton – 500 ton) P8 (50 ton – 200 ton)	H2 (50 ton – 200 ton) E1 (100 ton- 200 ton) P8 (50 ton – 200 ton)	H2 (50 ton – 200 ton) E1 (100 ton- 200 ton) P8 (50 ton – 200 ton)	H2 (50 ton – 200 ton) E1 (100 ton- 200 ton) P8 (50 ton – 200 ton)

Tabella 16- classificazioni CLP, rilevanti ai fini Seveso, per le diverse percentuali di triossido di cromo

In sintesi, bagni al CROMO, alle composizioni e alle % esaminate, rientrano nella seguenti categorie della Seveso:

1. H2 (pericoli per la salute), per la classificazione Acute Tox. 3 H331 dal $CrO_3 \geq 5\%$ ¹⁷,

¹⁶ Per la classificazione CLP completa, si rimanda all'allegato F2.

¹⁷ Se si considerasse il valore $CL_{50} CrO_3 = 0,184$ mg/L la % indicata sarebbe 18,4%, come illustrato nella tabella 12

2. E1 (pericoli per l'ambiente) per la classificazione Aquatic Acute 1 H400 da $\text{CrO}_3 \geq 25\%$, o E2 da $\text{CrO}_3 \geq 2,5\%$.
3. P8 (pericoli fisici) da $\text{CrO}_3 \geq 20\%$.

7.2.I bagni contenenti cianuri

La composizione tipica di un bagno galvanico contenente cianuri è la seguente:

Sostanza	Formula	N. CAS	N. d'Indice	Classificazione CLP	Limiti di Concentrazione Specifici, Fattori M, Stima della Tossicità Acuta (STA)	% o g/L
Cianuro rameoso	CuCN	544-92-3	006-007-00-5*	Acute Tox. 2* H300 Acute Tox. 1 H310 Acute Tox. 2* H330 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410 STOT RE 2 H372 EUH032	$M_{\text{acuto}}=10$ $M_{\text{cronico}}=1$ Nota A	40-50 g/L
Cianuro di sodio	NaCN	143-33-9	006-007-00-5*	Met. Corr. 1 H290 Acute Tox. 2* H300 Acute Tox. 1 H310 Acute Tox. 2* H330 STOT RE 1 H372 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410	$M_{\text{acuto}}=10$ $M_{\text{cronico}}=1$ Nota A	20-30 g/L
Sodio carbonato	Na_2CO_3	497-19-8	011-005-00-2	Eye Irrit. 2 H319	-	1,6%
Idrossido di sodio	NaOH	1310-73-2	011-002-00-6	Met. Corr. 1 H290 Skin Corr. 1AH314	Skin Corr. 1A; H314: $C \geq 5\%$ Skin Corr. 1B; H314: $2\% \leq C < 5\%$ Skin Irrit. 2; H315: $0,5\% \leq C < 2\%$ Eye Irrit. 2; H319: $0,5\% \leq C < 2\%$	4%
Acqua	H_2O	7732-18-5	-	Non classificato	-	A dare 100%

Tabella 17- composizione tipica di un bagno galvanico contenente cianuri

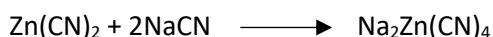
**Agli specifici sali per i quali non è disponibile una classificazione armonizzata si applica la classificazione della “voce di gruppo” con N. d’Indice 006-007-00-5 “sali dell’acido cianidrico, ad esclusione dei cianuri complessi come ferrocianuri e ferricianuri e ossicianuro di Hg e quelli espressamente indicati nell’Allegato VI del CLP”*

Nota 1. Evidenziate con carattere di colore rosso, sono riportate le autoclassificazioni, indicate nel dossier di registrazione per le classi e categorie di pericolo non previste dalla classificazione armonizzata di riferimento.

7.2.1. Considerazioni sui complessi

Nella tabella si riportano le sostanze individuate come composizione tipica per la tipologia del bagno, eventuali altre sostanze devono essere valutate e considerate secondo i principi del Regolamento CLP illustrati nella parte introduttiva. I cianuri dei metalli di transizione [CuCN, Zn (CN)₂] sono poco solubili in soluzione acquosa, solo l’aggiunta di un cianuro di un metallo alcalino permette la loro solubilizzazione, perché si forma un complesso.

Quindi in soluzione avremo del cianuro in forma di complesso (presente in maggiore quantità) e del cianuro libero. Esempio di un complesso di cianuro si ottiene tra un cianuro alcalino e un cianuro di un metallo di transizione:



Il complesso che si forma è meno tossico dei cianuri di partenza e questo è legato alla costante di formazione del complesso ed al pH (maggiore è la costante di formazione, minore è il cianuro libero e quindi la tossicità è inferiore, il pH influenza la dissociazione). La reale composizione del bagno risulta difficile da determinare, in particolare per la determinazione sperimentale delle costanti di stabilità dei vari complessi presenti in soluzione. Possono infatti formarsi più tipi di complessi con vari numeri di coordinazione.

In questo caso risulta opportuno utilizzare le concentrazioni in g/L dei cianuri che sono stati immessi nel bagno e trasformarle in % p/p. In questo modo si considerano stechiometricamente tutti i cianuri presenti in soluzione senza distinguere tra liberi e complessati, ma si considera la somma di tutti i sali di cianuro aggiunti. Si considera la stessa classificazione CLP per tutti i cianuri, sali e complessi in soluzione.

Nell’Inventario ECHA C&L ai complessi dei cianuri viene attribuita la classificazione del CuCN e quella del NaCN riportate nella tabella 17, come nel caso del dicianoaurato di potassio KAu(CN)₂ (N. CAS 13967-50-5). I saggi tossicologici per la via di esposizione inalatoria in realtà non sono stati condotti ma, per analogia (READ-ACROSS), nel dossier di registrazione si riportano quelli del HCN determinato allo stato di vapore. I vapori di HCN possono svilupparsi a pH < 2. A pH > 10 sono presenti in soluzione come HCN.

Per i complessi dei cianuri sono disponibili dati tossicologici limitati; allo scopo di determinare quale fattore M (acuto e cronico) sia opportuno utilizzare per determinare la classificazione per l’ecotossicità con le formule di calcolo previste, si è fatto il seguente ragionamento i cui risultati sono di seguito esposti (tabella 18).

Si è considerato il più basso valore disponibile (in mg/L) di CE₅₀ e NOEC espresso come CN⁻ (anione cianuro) e tramite il fattore stechiometrico si è espresso il valore di CE₅₀/NOEC come complesso (mg/L). Il fattore stechiometrico = PM complesso/nxPM CN (n=numero di CN nella formula del complesso) calcolo effettuato tenuto conto che tutto il cianuro fosse liberato. La costante di formazione del complesso, il pH. L’esposizione alla luce, il metallo che si libera può influire sulla tossicità (Cd in particolare). Nella terz’ultima riga della tabella 18 si evidenzia il complesso che si forma in maniera preponderante.

La conclusione è che adottando un approccio pragmatico e conservativo i fattori M da utilizzare sono $M_{\text{acuto}} = 10 M_{\text{cronico}} = 1$, gli stessi valori individuati per i Sali alcalini di cianuro¹⁸. Nella tabella seguente (Tabella 18) vengono riportati i risultati e i riferimenti.

Composto	N. CAS	PM g/mol	FC ¹⁹	Kf complessi	Cianuro libero nei complessi %	EC ₅₀	NOEC	Fattori $M_{\text{acuti-}} M_{\text{cronici}}^{**}$
CN liberi	57-12-5	26,02	-	-	-	20 µgCN/L *(0,020 mg/L)	18 µgCN/L *(0,018 mg/L)	-
AgCN	506-64-9	133,886	5,14	-	-	0,1028	0,0925	1-1 ²⁰
CuCN	544-92-3	89,563	3,44	-	-	0,0689	0,0619	10-1
Zn(CN) ₂	557-21-1	117,444	2,256	-	-	0,0451	0,0406	10-1
KAu(CN) ₂	13967-50-5	290,116	5,575	2x10 ³⁸	0*	0,1115	0,1003	1-1
KAg(CN) ₂	506-61-6	199,001	3,824	5,38x10 ¹⁸	-	0,0765	0,0688	10-1
Cd(CN) ₂	542-83-6	164,446	3,160	-	-	0,0632	0,0569	10-1
KCN	151-50-8	65,116	2,50	-	-	0,0500	0,0450	10-1
NaCN	143-33-9	49,007	1,88	-	-	0,0376	0,0338	10-1
K[Cu(CN) ₂]	13682-73-0	154,679	2,972	1x10 ²⁴	38*	0,0594	0,0535	10-1
Na[Cu(CN) ₂]	13715-19-0	138,571	2,662	1x10 ²⁴	38*	0,0532	0,0479	10-1
K ₄ [Fe(CN) ₆] x3H ₂ O	13943-58-3	422,387	2,705	1x10 ⁴² *	0*	0,0541	0,0487	10-1
Na ₂ [Cu(CN) ₃]	14264-31-4	187,578	2,403	1x10 ²⁸ .6*	42*	0,0481	0,0423	10-1
K ₃ [Cu(CN) ₄]	14263-73-1	284,910	2,737	1x10 ³⁰ .3*	52*	0,0547	0,0493	10-1
Na ₃ [Cu(CN) ₄]	15281-91-1	236,585	2,273	1x10 ³⁰ .3*	52*	0,0455	0,0409	10-1

Tabella 18 – Si riportano i valori di EC₅₀ e NOEC dei singoli Sali, ottenuti convertendo i valori di EC₅₀ e NOEC riferiti ai cianuri liberi, per determinare i fattori Macuto e Mcronico dei Sali, considerando però una completa dissociazione del sale

* Table 11.34 Determination of Anions: A Guide for the Analytical Chemist di Thomas R. Crompton Springer 1996 (*) **NRD: Non-Rapidly Degradable

Prima di procedere alla classificazione della miscela del bagno galvanico al cianuro (tabella 17) è doveroso fare alcune considerazioni generali:

a) per la miscela in esame non sono disponibili dati tossicologici sperimentali e non è possibile applicare i principi ponte (perché si applicano a miscele con composizione nota), per la sua classificazione è pertanto necessario utilizzare il metodo della somma.

b) in soluzione si formano vari complessi - come, ad esempio, il KCu(CN)₂ (diciano cuprato (I) di potassio, N. CAS 127711-64-2 - che generalmente sono meno tossici dei sali considerato che il cianuro alcalino scioglie il

¹⁸ La validità e adeguatezza di tale approccio è stata confermata dalla risposta di ISPRA ad uno specifico quesito posto dal gruppo di lavoro della presente linea guida.

¹⁹ FC= Fattore di Conversione è il rapporto dei pesi molecolari dei composti e dell'anione Cianuro (CN-) per esprimere il valore di EC₅₀ e NOEC per lo specifico sale a partire dal dato di EC₅₀ e NOEC disponibile per i Cianuri liberi.

²⁰ In questo caso particolare l'effetto del catione Ag⁺ risulta particolarmente presente, infatti, si ritrova nel dossier di registrazione un valore di M_{acuto}=1000 e M_{cronico}=10 basato sui più bassi valori di EC₅₀ e NOEC dei Sali inorganici di argento

cianuro di rame complessandolo. Maggiore è la costante di formazione e più il complesso è stabile. Più il complesso è stabile, meno è dissociato e presenta una tossicità minore.

c) per i sali dell'acido cianidrico (nel nostro esempio KCN e CuCN) si ritiene opportuno utilizzare la classificazione armonizzata, riportata nell'allegato VI del regolamento CLP, anche in considerazione delle valutazioni effettuate dei dati tossicologici disponibili che sono di seguito riportate (paragrafo 7.2.2).

d) la concentrazione dei cianuri (CN⁻) si esprime considerando la somma (% p/p) dei sali garantendo così il bilancio stechiometrico delle sostanze.

e) per l'ecotossicità si ritiene opportuno considerare fattori M di M = 10 (acuto) e M = 1 (cronico) per la minore dissociazione dei complessi e, di conseguenza, per la minore tossicità dei complessi rispetto ai sali.

f) per quanto riguarda lo stato fisico, per la classificazione della miscela per la via di esposizione inalatoria, bisogna considerare che le sostanze disciolte in soluzione (in forma ionica e non ionica) sono presenti anche nei vapori in equilibrio con la soluzione. Lo sviluppo di vapori dai bagni galvanici può avvenire anche per eventi incidentali durante operazioni di acidificazione delle soluzioni.

g) a livello teorico nei bagni galvanici a seguito dello sviluppo di idrogeno per il processo elettrolitico si potrebbero sviluppare nebbie. La loro formazione viene molto limitata nei bagni galvanici con l'utilizzo di tensioattivi²¹, ma come vedremo non sarà la tossicità inalatoria ad essere il fattore determinante per la classificazione ai fini Seveso (vedi tabella 25).

h) ai fini della classificazione non si deve determinare quanto HCN si formerebbe, ma solo considerare il dato tossicologico applicabile alle sostanze che compongono la miscela

7.2.2. La tossicità acuta e la tossicità per organi bersaglio dei bagni contenenti cianuri (ramatura)

Dalla tabella della composizione dei bagni e dalle relative classificazioni si osserva che, anche in questo caso, la tossicità specifica per organo bersaglio esposizione singola non è applicabile. Dai dossier di registrazione ECHA, si ricavano le seguenti informazioni. Si utilizza questa fonte, in quanto queste informazioni che dovremmo ritrovarle nella sezione 11 della SDS. Per il NaCN Link al dossier:

<https://echa.europa.eu/it/registration-dossier/-/registered-dossier/15159>

Di seguito, nelle successive tabelle, vengono riportato i dati sperimentali per il Cianuro di Sodio e il Cianuro di Rame indicati nei dossier di registrazione e valutati. Vengono inoltre valutati anche i dati e le classificazioni disponibili per i complessi presenti nel bagno galvanico.

NaCN-DATI DI TOSSICITA' ACUTA											
Via di esposizione	LD ₅₀ /LC ₅₀	Stato fisico	LG	GLP	Purezza	Animale Specie	Anno	KS	Fonte	cATEps	
Orale	5,09 mg/kg	KCN solido	NO	ND	ND	Rat f.	1987	2	ECHA, d.	5 mg/kg	
Cutanea	7,35 mg/kg	NaCN solido	NO	ND	97%	Rabbit f.	1994	2	ECHA, d.	5 mg/kg	
Inalatoria	63 ppmV/1h	Vapori di HCN	OECD 403	NO	HCN	Rat m.	1981	1	ECHA, d.	0,5 mg/L (v.)	0,05 mg/L (n.)

Tabella 19 - dati di tossicità acuta per il Cianuro di Sodio

²¹ Per approfondimenti vedi allegato B

$\text{mg/m}^3 = (\text{ppmV} \times 24,25) / \text{PM}$ (a 25°C e 1 atm)

$\text{mg/m}^3: 1000 = \text{mg/L}$

$63 \text{ ppmV} = 69,65 \text{ mg/m}^3 = 0,06965 \approx 0,070 \text{ mg/L/1h} : 2^* = 0,035 \text{ mg/L/4h}$ (vapore) di HCN

*Nota c tabella 3.1.1 Allegato I del CLP:

(c) Gli intervalli delle stime della tossicità acuta (ATE) relativi alla tossicità per inalazione impiegati nella tabella sono basati su esposizioni della durata di 4 ore. È possibile convertire i dati ottenuti da un'esposizione della durata di un'ora dividendoli per un fattore 2 per i gas e i vapori e per un fattore 4 per le polveri e le nebbie.

NaCN-DATI CHIMICO-FISICI					
Stato fisico	Solubilità in acqua (20°C)	Punto di fusione (1013 hPa)	Punto di ebollizione (1013 hPa)	Tensione di vapore	Fonte
solido	370 g/L	561,7°C	1500°C	Trascurabile, bisogna superare gli 800°C per poterla misurare 0,10 kPa a 800°C e 39.1 kPa a 1360 °C	ECHA,d.

Tabella 20- dati chimico-fisici per il Cianuro di Sodio

Di seguito si riportano le valutazioni dei dati presenti nel dossier di registrazione, per le sostanze rilevanti ai fini della classificazione CLP del bagno galvanico.

Commento dati dossier n. 15159

■ Tossicità orale

I dati disponibili ad accesso libero sul sito di ECHA non specificano la modalità di esecuzione dello studio, e fanno riferimento al rapporto JACC No. 53 Report *Cyanides of Hydrogen, Sodium and Potassium, and Acetone Cyanohydrin* (CAS No. 74-90-8, 143-33-9, 151-50-8 and 75-86-5) dell'ECETOC (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals), Volume I, pag.204, 1987. I valori di LD₅₀ (orale) variavano da 4,26 a 5,83 mg/kg bw e non ci sono elementi per un confronto con le linee guida applicabili, quali ad esempio:

- OECD 420 Tossicità orale-Fixed Dose Procedure, 2001;
- OECD 423 Tossicità orale – Acute Toxic Class Method, 2001;
- OECD 425 Tossicità orale - Up and Down Method, 2008.

Administrative data	
Endpoint:	acute toxicity: oral
Type of information:	experimental study
Adequacy of study:	key study
Reliability:	2 (reliable with restrictions)
Rationale for reliability incl. deficiencies:	other: see 'Remark'
Remarks:	While this is not a guideline study, these data are generated by one of the premier experts in the toxicology of cyanides, Dr. Brian Ballantyne, author of "Clinical and Experimental Toxicology of Cyanides", 1987. This data was reviewed by and found to be valid by the ECETOC Task Force on Cyanides, who authored the ECETOC JACC No. 53 report.
Cross-reference	
Reason / purpose for cross-reference:	reference to same study

Figura 24 – Dati riportati nel dossier relativi alla fonte dei risultati degli studi sperimentali presentati

Lo studio è utile per l'individuazione della classe di pericolo - sostanza tossica per esposizione orale - ma non da sufficienti informazioni per discriminare nel dettaglio la categoria di pericolo della sostanza - Acute tox 1, 2 e 3 - pertanto si ritiene opportuno utilizzare il valore di cATpEs (orale) =5 mg/kg bw (tabella 3.1.2), per l'applicazione del metodo della somma ai fini della classificazione della miscela. In questo caso il valore è praticamente coincidente con cATEps 5 mg/kg.

Si osserva che viene attribuita una classificazione Acute Tox.1 H300 precauzionale, studi su altri cianuri alcalini indicano un valore di $DL_{50} < 10$ mg/kg, anche se il valore di DL_{50} indicato nel Dossier di registrazione confermerebbe la classificazione minima come Acute Tox.2 H300.

Results and discussion	
Effect levels	
Sex:	female
Dose descriptor:	LD50
Effect level:	5.09 mg/kg bw
Based on:	test mat.
95% CL:	> 4.26 - < 5.83
Remarks on result:	other: This is one of 8 LD50 studies in rats which were dosed with either HCN, NaCN, KCN or Acetone Cyanohydrin (ACH). The results of all studies indicated a LD50 of < 10.0 mg/kg bw.

Figura 25 – Il valore di LD_{50} riportato nel dossier di registrazione per la tossicità acuta orale

Dall'interrogazione dell'Inventario ECHA C&L (consultato in data 2.12.2022), risulta che 219 notificanti hanno indicato Acute Tox 2 H300 e 169 notificanti Acute Tox. 1 H300. Si fa presente che l'Allegato VI del CLP include la voce di gruppo armonizzata "sali dell'acido cianidrico, ad esclusione dei cianuri complessi come ferrocianuri e ferricianuri e ossicianuro di Hg e quelli espressamente indicati nell'Allegato VI" con N. d'Indice 006-007-00-5. Il registrante giustifica l'adozione di una classificazione più severa (Acute Tox. 1), rispetto alla classificazione minima armonizzata (Acute Tox.2*), con il fatto che il valore di tossicità acuta per via orale ($DL_{50} = 5,09$ mg/kg) è vicino alla soglia relativa alla categoria più tossica. Tendendo presente il numero delle notifiche e i dati a disposizione si ritiene di utilizzare, comunque, il valore di cATEps 5 mg/kg e la classificazione Acute Tox. 2 H300.

Risultato della valutazione con il ToxRTool: Klimish score pari a 3. A giudizio del valutatore il punteggio attribuibile è 4 per le gravi carenze del protocollo sperimentale evidenziate. Studio non adeguato.

■ Tossicità cutanea

Lo studio di tossicità cutanea acuta (ECETOC JACC No. 53 report del 1987 Volume I pag.204) non è stato eseguito con il protocollo della linea guida OECD 402 Acute Dermal Toxicity.

Administrative data	
Endpoint:	acute toxicity: dermal
Type of information:	experimental study
Adequacy of study:	key study
Reliability:	2 (reliable with restrictions)
Rationale for reliability incl. deficiencies:	other: see 'Remark'
Remarks:	While this is not a guideline study, these data are generated by one of the premier experts in the toxicology of cyanides, Dr. Brian Ballantyne, author of "Clinical and Experimental Toxicology of Cyanides", 1987. This data was reviewed by and found to be valid by the ECETOC Task Force on Cyanides, who authored the ECETOC JACC No. 53 report.

Figura 26 – Dati riportati nel dossier relativi alla fonte dei risultati degli studi sperimentali presentati per la tossicità acuta cutanea

In particolare, si evidenziano le seguenti differenze:

- il tempo di esposizione è stato di 6 ore e non di 24 come previsto con un periodo di osservazione di 14 giorni;
- non è riportata l'area del corpo esposta anche se presumibilmente è del 5% e non del 10%;
- la specie esaminata è stata il coniglio e non il ratto anche se il CLP (Allegato I, punto 3.1.2.2.1) stabilisce che le specie raccomandate per la valutazione della tossicità acuta per via cutanea sono il ratto o il coniglio.

Test animals	
Species:	rabbit
Strain:	not specified
Sex:	female
Administration / exposure	
Type of coverage:	other: specially-designed phalanges for attachment of vessel containing test material
Details on dermal exposure:	Exposed skin was depilated, and a glass application vessel was attached using double-sided adhesive EEG electrode disks, cut in the middle to allow direct exposure. Solutions of cyanide were instilled into the well of the application chamber using a calibrated pipette, after which it was sealed. A volume of 0.1 ml/kg was used. Animals were slightly restrained during the exposure, after which the cylinders were removed and the chambers washed out.
Duration of exposure:	up to 6 hours
No. of animals per sex per dose:	9-10
Control animals:	not specified
Details on study design:	The skin of some rabbits was abraded; the remaining rabbits' skin was intact.
Statistics:	95% Confidence Limits calculated

Figura 27 – Dati riportati nel dossier relativi al test sperimentale di tossicità cutanea

Si ritiene opportuno utilizzare il valore di cATpEs (cutanea) =5 mg/kg bw (tabella 3.1.2), per l'applicazione del metodo della somma ai fini della classificazione della miscela, anche se la differenza è minima rispetto al dato tossicologico (7,35 mg/kg).

Risultato valutazione con il ToxRTTool: Klimish score pari a 3. A giudizio del valutatore il punteggio attribuibile è 4 per le gravi carenze del protocollo sperimentale evidenziate. Studio non adeguato.

■ Tossicità inalatoria

Dalle proprietà chimico-fisiche si evince che siamo in presenza di sostanza solida che non sublima, molto solubile in acqua a temperatura ambiente. La tensione di vapore è nulla a temperatura ambiente, per cui il dato di tossicità inalatoria è pertanto la sostanza non si presenta sotto forma di vapore.

Le informazioni disponibili sul sito di ECHA non consentono di effettuare confronti con le linee guida applicabili, ad esempio con il metodo OECD 436 "Tossicità inalatoria - Acute Toxic Class Method, 2009".

Administrative data	
Endpoint:	acute toxicity: inhalation
Type of information:	migrated information: read-across based on grouping of substances (category approach)
Adequacy of study:	key study
Reliability:	1 (reliable without restriction)
Rationale for reliability incl. deficiencies:	other: Similar to a guideline study, but precedes development of OECD protocols. Well documented study performed in a laboratory with significant expertise in inhalation toxicology.

Figura 28 – Dati riportati nel dossier relativi alla fonte dei risultati degli studi sperimentali presentati la tossicità acuta inalatoria

La sostanza testata è HCN.

Test material	
- Test material information	
Constituent 1	
Reference substance name:	Hydrogen cyanide
EC Number:	200-821-6
EC Name:	Hydrogen cyanide
Cas Number:	74-90-8
IUPAC Name:	cyanide
Details on test material:	Hydrocyanic acid gas, Matheson Gas Products Co., Haskell No. 13,697.

Figura 29 – identificazione della sostanza sottoposto a studio sperimentale per la tossicità inalatoria del Cianuro di sodio, come riportato nel dossier di registrazione

Nell'esperimento si sono utilizzati solo ratti maschi Crj: CD(SD).

Test animals	
Species:	rat
Strain:	Crj: CD(SD)
Sex:	male

Figura 30 – Identificazione della specie e del ceppo della specie animale dello studio per la tossicità acuta inalatoria utilizzata nello studio presentato nel dossier di registrazione per il Cianuro di Sodio

La durata dell'esposizione è di 1 ora,

Analytical verification of test atmosphere concentrations:	yes
Remarks:	Continuously by infrared spectrophotometry. The method was validated by gas chromatography
Duration of exposure:	> 5 - < 60 min
Remarks on duration:	4 groups: 5, 15, 30 and 60 min
Concentrations:	up to approximately 11,000 ppm HCN. The principle of "concentration x time" was employed.
No. of animals per sex per dose:	4-7

Figura 31 – Informazioni relative allo studio per la tossicità acuta inalatoria presentato nel dossier di registrazione per il Cianuro di Sodio

Si ritiene opportuno utilizzare il valore cATpEs, anche in questo caso, per la classificazione delle miscele con il metodo della somma, previsto nel CLP, per i Sali di acido cianidrico non inclusi nell'allegato VI, per i quali bisogna fare riferimento alla classificazione armonizzata *"sali dell'acido cianidrico, ad esclusione dei cianuri complessi come ferrocianuri e ferricianuri e ossicianuro di Hg e quelli espressamente indicati nell'Allegato VI" con N. d'Indice 006-007-00* " dove si riporta per tossicità inalatoria la categoria Acuta 2, Il valore cATpEs per lo stato di vapore è di 0,5 mg/L/ 4h per la categoria Acuta 2, quello per le nebbie 0,05 mg/L.

Un gas è un aeriforme la cui temperatura è superiore alla temperatura critica; di conseguenza, i gas non possono essere liquefatti senza prima essere raffreddati, al contrario dei vapori. (HCN temperatura critica=183,5° C, pressione critica= 50 atm, punto di ebollizione a 1 atm=25.7°C, soglia olfattiva 1 mg/m³, IDLH=50 ppm, CAMEO NOA²²A 1999).

Risultato valutazione con ToxRtool: Klimish score pari a 3. A giudizio del valutatore il punteggio attribuibile è 4 per le gravi carenze del protocollo sperimentale evidenziate. Studio non adeguato

Per il CuCN Link al dossier:

<https://echa.europa.eu/it/registration-dossier/-/registered-dossier/27788>

CuCN-DATI DI TOSSICITA' ACUTA											
Via di esposizione	LD ₅₀ /LC ₅₀	Stato fisico	LG	GLP	Purezza	Specie	Anno	KS	Fonte	cATEps	
Orale	≥300 ≤2000	ND	OECD 423	SI	ND	Rat,f.	2008	1	ECHA, D.	500 mg/kg	
Cutanea	≥2000	ND	OECD 402	SI	ND	Rat,m & f.	2017	1	ECHA, D.	5 mg/kg	
Inalatoria	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ECHA, D.	0,5 mg/L (v.) 0,05 mg/L (n.)	

Tabella 21- dati di tossicità acuta per il Cianuro di Rame

²² <https://cameochemicals.noaa.gov/search/simple>

CuCN-DATI CHIMICO-FISICI						
Stato fisico	Solubilità in acqua (20°C)	Punto di fusione (1013 hPa))	Punto di ebollizione (1013 hPa)	Tensione di vapore	Fonte	
ND	insolubile	474°C	>300°C	Studio non effettuato perchè p.e. >300°C	ECHA	

Tabella 22- dati chimico-fisici per il Cianuro di Rame

Commento dati dossier n.27788

- Tossicità orale

Lo studio non riporta la purezza della sostanza.


- Test material information	
Constituent 1	
	Reference substance name:
	Copper cyanide
	EC Number:
	208-883-6
	EC Name:
	Copper cyanide
	Cas Number:
	544-92-3
	Molecular formula:
	CCuN
	IUPAC Name:
	copper cyanide

Figura 32 – Identificazione della sostanza utilizzata per lo studio sperimentale di tossicità acuta orale del Cianuro di Rame, riportato nel dossier di registrazione

È stato condotto solo su ratti femmina, si sono utilizzate due dosi. Non è specificato il tempo di osservazione di 14 giorni dopo l'esposizione di 24 ore, anche se sono indicati i giorni in cui si osservano gli effetti. Non è stato utilizzato un campione di controllo. Non è stata eseguita nessuna elaborazione statistica dei dati, considerato che si sono saggiate solo 2 dosi.

Results and discussion	
Effect levels	
	Key result
Sex:	female
Dose descriptor:	LD50
Effect level:	>= 300 - <= 2 000 mg/kg bw
Based on:	test mat.
Mortality:	Death was observed on days 4, 8 and 11 of treatment in three animals of the dose group 2000 mg/kg. One animal was found dead on day 5 of treatment in the dose group 300 mg/kg.

Figura 33 – Intervallo di LD₅₀ riportato nel dossier di registrazione per la classificazione di tossicità acuta orale del Cianuro di rame, riportata nel dossier di registrazione

Il risultato comporterebbe la classificazione Acute Tox. 4 H302. La maggior parte delle notifiche (Database C&L, consultazione 2/12/2022) riportano Acute Tox 2 H300 (333). Acute Tox. 4 H302 è notificato solo da 1 notificanti, Acute Tox. 1 H300 da 53 notificanti. Si fa presente che esiste la classificazione armonizzata N. d'Indice 006-007-00-5 "sali dell'acido cianidrico, ad esclusione dei cianuri complessi come ferrocianuri e ferricianuri e ossicianuro di Hg e quelli espressamente indicati nel presente allegato" che è una classificazione

armonizzata, la classificazione riportata nel dossier comporterebbe una declassificazione, rispetto a quella armonizzata che ha vincolo legale. Si riportano queste considerazioni in quanto nel dossier vengono riportati degli studi sperimentali, ma la classificazione dichiarata alla fine è conforme a quella armonizzata. Questo perché il dossier è stato aggiornato, successivamente alla prima stesura.

La stessa considerazione vale per le altre vie di esposizione. Si ritiene opportuno utilizzare la cATEps= 5 mg/kg corrispondente ad Acute Tox 2 H300. Questo aspetto non è comunque rilevante ai fini della assoggettabilità alla Seveso dei bagni ai cianuri, perché la via di esposizione più rilevante nei calcoli è quella cutanea (vedi tabella 2).

Risultato valutazione con ilToxRTool: Klimish score pari a 3.

■ Tossicità cutanea

Lo studio non riporta la purezza della sostanza.


- Test material information	
Constituent 1	
	Reference substance name:
	Copper cyanide
	EC Number:
	208-883-6
	EC Name:
	Copper cyanide
	Cas Number:
	544-92-3
	Molecular formula:
	CCuN
	IUPAC Name:
	copper cyanide

Figura 34 – Identificazione della sostanza utilizzata per lo studio sperimentale di tossicità acuta cutanea del Cianuro di Rame, riportato nel dossier di registrazione

È stato effettuato solo su ratti femmina, si è utilizzata una dose. Non è specificato il tempo di osservazione né la superficie esposta. Non è stato utilizzato un campione di controllo. Non è stata eseguita alcuna elaborazione statistica dei dati visto che si sono saggiata solo una dose. Il risultato comporterebbe la non classificazione per la via cutanea.

Test animals	
Species:	rat
Strain:	Sprague-Dawley
Sex:	male/female
Administration / exposure	
Type of coverage:	not specified
Vehicle:	not specified
Duration of exposure:	24 hours
Doses:	2000 mg/kg bw
No. of animals per sex per dose:	5 animals/sex/dose
Control animals:	no

Figura 35 – Valore di LD₅₀ riportato nel dossier di registrazione per la classificazione di tossicità acuta cutanea del Cianuro di rame, riportata nel dossier di registrazione

La maggior parte delle notifiche (Database C&L, consultato il 2/12/2022) riportano Acute Tox 1 H310 (385), per la via di esposizione cutanea. Si ritiene opportuno utilizzare la cATEps= 5 mg/kg corrispondente ad Acute Tox 1 H310. Valgono le stesse indicazioni formulate per la tossicità acuta orale.

Risultato valutazione con ToxRtool: Klimish score 2. A giudizio del valutatore il punteggio attribuibile è 3 perché non è specificata la purezza della sostanza, l'origine e la durata del periodo di osservazione. Studio non adeguato.

■ Tossicità inalatoria

Nessun dato disponibile. Non viene riportato nessuno studio di tossicità acuta inalatoria. 386 notificanti la classificano Acute Tox. 2 H330, 5 notificanti la classificano Acute Tox. 4 H332 (Database C&L, consultazione il 2/12/2022). La cATEps= 0,05 mg/L per le nebbie corrispondente ad Acute Tox 2 H330, per i vapori cATEps= 0,5 mg/L. Valgono le stesse indicazioni fatte per la tossicità acuta orale.

Acute Toxicity: inhalation

Administrative data Data source Materials and methods Results and discussion Applicant's summary and conclusion

Administrative data

Endpoint: acute toxicity: inhalation

Data waiving: study scientifically not necessary / other information available

Justification for data waiving: other:

Figura 36 – Indicazioni riportate nel dossier di registrazione relative alla tossicità inalatoria per il Cianuro di rame

Classificazione considerata per i complessi presenti in soluzione:

Per i complessi si fa riferimento alla classificazione armonizzata della voce di gruppo di seguito riportata:

Sostanza	N. CAS	N. d'Indice	International Chemical Identification	Classificazione CLP
Na ₃ [Cu(CN) ₄]	15281-91-1	006-007-00-5	Sali dell'acido cianidrico, ad esclusione dei cianuri complessi come ferrocianuri e ferricianuri e ossicianuro di Hg e quelli espressamente indicati nell'Allegato VI	Acute Tox. 2* H300 Acute Tox. 1 H310 Acute Tox. 2* H330 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410 EUH032
Na ₂ [Cu(CN) ₃]	14264-31-4			
Na[Cu(CN) ₂]	13715-19-0			

Tabella 23- Classificazione CLP dei Sali complessi che vengono presi in considerazione nel bagno galvanico al Cianuro di rame

Le sostanze non sono registrate pertanto non sono disponibili i dossier di registrazione. Nella tabella di seguito si riportano un riassunto dei dati che si considerano ai fini della classificazione e il relativo commento:

Complessi -DATI DI TOSSICITA' ACUTA											
Via di esposizione	LD ₅₀ /LC ₅₀	Stato fisico	LG	GLP	Purezza	Specie	Anno	KS	Fonte	cATEps	
Orale	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ECHA, D.	5 mg/kg	
Cutanea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ECHA, D.	5 mg/kg	

Complessi -DATI DI TOSSICITA' ACUTA											
Via di esposizione	LD ₅₀ /LC ₅₀	Stato fisico	LG	GLP	Purezza	Specie	Anno	KS	Fonte	cATEps	
Inalatoria	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ECHA, D.	0,5 mg/L	

Tabella 24- Riepilogo dati da considerare ai fini della classificazione

Commento

Nessun dato presente nel dossier di registrazione (tossicologici e/o chimico-fisici), per cui si utilizzano direttamente i valori di cATpEs. Per le proprietà chimico-fisiche del CuCN dal database Gestis²³ si rileva, una solubilità in acqua a 20°C trascurabile e un elevato punto di fusione (473°C).

Per rendere solubile il cianuro di rame bisogna scioglierlo con un cianuro alcalino che forma dei complessi K₂(Cu(CN)₃), K₃(Cu(CN)₄) ed altri. Nel database Gestis viene riportato un valore di DL₅₀= 1270 mg/kg bw per i ratti (Toxicologist. Vol. 3, Pg. 170, 1983). La forma più tossica di cianuro è il cianuro libero, che comprende l'anione cianuro stesso e il cianuro di idrogeno, HCN, sia in stato gassoso che acquoso. Con un pH di 9,3-9,5, CN⁻ e HCN sono in equilibrio, con pari quantità di ogni presente. Ad un pH di 11, più di 99% del cianuro rimane in soluzione come CN⁻, mentre a pH 7, oltre 99% del cianuro esisterà come HCN.

Anche se HCN è altamente solubile in acqua, la relativa solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura e in circostanze di elevata salinità. Il cianuro è molto reattivo, formando sali semplici con cationi alcalino-terrosi e complessi ionici di vari punti di forza con numerosi cationi metallici; la stabilità di questi sali dipende dal catione e dal pH. I sali di sodio, potassio e cianuro di calcio sono abbastanza tossici, in quanto sono altamente solubili in acqua, e quindi si sciolgono prontamente per formare cianuro libero.

I complessi deboli o moderatamente stabili come quelli del sodio, potassio, cadmio, del rame e dello zinco sono dissociabili in condizioni moderatamente acide (pH=3-6). I complessi forti come quelli del ferro, cobalto e oro richiedono condizioni acide più forti per dissociarsi (pH<2)²⁴. Anche se i complessi del metallo-cianuro da soli sono molto meno tossici, rispetto al cianuro libero, la loro dissociazione libera il cianuro libero e il catione del metallo che può anche essere a sua volta tossico.

Considerazioni per l'ecotossicità dei complessi.

Nella seguente tabella si confrontano l'impatto dei fattori M sull'ecotossicità utilizzando i fattori M diversi con il metodo della somma:

Tossicità	Formula	% _{p/p} Limite con M=1	% _{p/p} Limite con M=10	Indicazioni H
Acuta 1	Acuta 1 x M≥25%	25	2,5	H400
Cronica 1	Cronica 1 x M≥25%	25	2,5	H410
Cronica 2	(Mx10xCronica 2)≥25% 1+Cronica	2,5	0,25	H411

Tabella 25- confronto tra l'impatto dei fattori M sull'ecotossicità

²³ http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestiseng:sdbeng

²⁴ An Overview and Comparison of Methods for Cyanide Analysis Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Chicago, Illinois March 8, 2009–March 13, 2009

I dati di ecotossicità per i complessi al cianuro sono datati, l'unica fonte ritrovata è una pubblicazione datata dell'US EPA del 1976 *Toxicity to fish of Cyanides and related compounds: a review*. Valgono le considerazioni precedentemente fatte, più è complessato il rame, minore è il cianuro libero minore è l'effetto tossico.

Di seguito la tabella illustra i risultati delle classificazioni dei bagni ai cianuri alle varie %.

%	DL ₅₀ orale	Classificazione orale	DL ₅₀ Cutanea	Classificazione cutanea	CL ₅₀ Inalatoria	Classificazione inalatoria (nebbie)	Classificazione Inalatoria	Classificazione inalatoria (vapore)	Cat. Seveso
	cATEps 5 mg/kg	Acuta 2	cATpEs 5 mg/kg	Acuta 1	cATpEs 0,05 mg/L (nebbie)	acute 2	cATpEs 0,5 mg/L (vapore)	acute 2	
0,25	2000,00	Acuta 4	2000	Acuta 4	20,0	NC	200	NC	-
1	500,00	Acuta 4	500	Acuta 3	5,0	NC	50,0	NC	-
2	250,00	Acuta 3	250	Acuta 3	2,5	NC	25,0	NC	-
2,5	200,00	Acuta 3	200	Acuta 2	2,0	Acuta 4	20,0	Acuta 4	H2
3	166,67	Acuta 3	167	Acuta 2	1,7	Acuta 4	16,7	Acuta 4	H2
4	125,00	Acuta 3	125	Acuta 2	1,3	Acuta 4	12,5	Acuta 4	H2
5	100,00	Acuta 3	100	Acuta 2	1,0	Acuta 3	10,0	Acuta 3	H2
6	83,33	Acuta 3	83	Acuta 2	0,8	Acuta 3	8,3	Acuta 3	H2
7	71,43	Acuta 3	71	Acuta 2	0,7	Acuta 3	7,1	Acuta 3	H2
8	62,50	Acuta 3	63	Acuta 2	0,6	Acuta 3	6,3	Acuta 3	H2
9	55,56	Acuta 3	56	Acuta 2	0,6	Acuta 3	5,6	Acuta 3	H2
10	50,00	Acuta 2	50	Acuta 1	0,5	Acuta 2	5,0	Acuta 3	H1
25	20,00	Acuta 2	20	Acuta 1	0,2	Acuta 2	2,0	Acuta 2	H1

Tabella 26- Risultati dei calcoli per la classificazione per i **bagni ai cianuri** per la tossicità per la salute secondo le 3 vie di esposizione (orale, cutanea, inalatoria), utilizzando le conversioni puntuali stimate (cATEps) a seguito della valutazione dei dati tossicologici. Viene evidenziata la differenza per la via inalatoria tra lo stato di vapore e nebbie.

Conclusioni

A partire dallo 0,25% i bagni sono classificati tossici per la via di esposizione orale (acuta 4) e cutanea (acuta 4), dal 2,5% sono classificati tossici anche per la via di esposizione inalatoria (acuta 4). Dal 2,5% rientrano nella Seveso categoria H2 (acuta 2 cutanea) e dal 10% nella Seveso categoria H1 (acuta 1 cutanea).

Esposizione	Categorie Seveso	
Via orale	H2	H1
cATpEs= 5 mg/kg NaCN	≥10%	-
cATpEs= 5 mg/kg CuCN		
Via cutanea		
cATpEs= 5 mg/kg NaCN	≥2,5%	≥10%
cATpEs= 5 mg/kg CuCN		
Via inalatoria		
cATpEs= 0,05 mg/L (nebbie) NaCN	≥5%	-
cATpEs= 0,05 mg/L (nebbie) CuCN		

Tabella 27- esiti della classificazione ai fini Seveso

Si ritiene che l'approccio illustrato con le classificazioni armonizzate²⁵ individuate, l'utilizzo dello stato di nebbie, dei valori di cATpEs, le considerazioni sui complessi dei cianuri, sia il più aderente alla realtà e non stravolga la situazione precedente del vecchio sistema di classificazione, che portava a T+ con C≥ 7% per rientrare nell'art.8 ora Soglia Superiore. Ora si rientra nella soglia Superiore H1 con ≥10% per la tossicità acuta per la via di esposizione cutanea.

²⁵ In assenza di classificazione armonizzata individuale, quella per famiglia inclusa nell'allegato VI del CLP è legalmente vincolante. Vedi approfondimento nell'allegato C.

7.2.3. L'ecotossicità dai bagni contenenti cianuri (ramatura)

Dalla composizione dei bagni contenenti cianuri (ramatura) indicata nella tabella n.17, si individuano le sostanze pertinenti per la classificazione ai sensi del CLP per la ecotossicità acuta e cronica e si applicano le formule previste per il metodo della somma (punto 4.1.3.5.5 del CLP). Si utilizzano i fattori M_{acuto} e M_{cronico} individuati per le sostanze pertinenti. Considerata la composizione del bagno le sostanze rilevanti ai fini della classificazione CLP per l'ecotossicità sono il cianuro rameoso (4-5%, Aquatic Acute 1 H400 e Aquatic Chronic 1 H410, $M_{\text{acuto}}=10$ $M_{\text{cronico}}=1$) e il cianuro di sodio (2-3%, Aquatic Acute 1 H400 e Aquatic Chronic 1 H410, $M_{\text{acuto}}=10$ $M_{\text{cronico}}=1$). Di seguito in tabella n. 28 si riportano le formule previste dal CLP per la classificazione dell'ecotossicità, secondo il metodo della somma e i calcoli effettuati con 4% di Cianuro rameoso e 2% di Cianuro di sodio. Nella prima colonna si riporta la classificazione corrispondente alla formula applicata nella seconda colonna, nella terza il calcolo effettuato, sulla base della percentuale della sostanza e della sua classificazione CLP. Nella quarta colonna l'esito.

1.Indicazione di pericolo	2.Formule	3.Calcolo	4.Classificazione	5.Cat. Seveso
H400	$[\sum Mxc(H400)] \geq 25\%$	$(10 \times 4) + (10 \times 2) = 60\%$	SI	E1
H410	$[\sum Mxc(H410)] \geq 25\%$	$(1 \times 4) + (1 \times 2) = 6\%$	SI	E1
H411	$[10 \times \sum Mxc(H410) + \sum xc(H411)] \geq 25\%$	$10 \times 1 \times 6 = 60\%$	SI	E2
H412	$[(\sum M \times 100 \times c(H410) + (10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412))] \geq 25\%$	-	-	NO
H413	$[\sum c(H410) + \sum c(H411) + \sum c(H412) + \sum c(H413)] \geq 25\%$	-	-	NO

Tabella 28- Applicazione delle formule di calcolo per la classificazione dei bagni al cianuro di rame con 4% di Cianuro di rame e 2% di Cianuro di sodio

Il bagno di ramatura concentrata alle concentrazioni specificate è classificato Aquatic Acute 1 H400 e Aquatic Chronic 2 H411, entrambi rientranti nella Seveso.

7.2.4. Tabella riassuntiva per la verifica di assoggettabilità al D.Lgs. 105/2015 dei bagni ai cianuri di rame e di sodio

Nella seguente tabella si riportano le classificazioni CLP, rilevanti ai fini Seveso, per le diverse percentuali di cianuri di rame e di sodio, utilizzando lo stato fisico di nebbie e i valori di conversione puntuale stimata di tossicità. Per la classificazione CLP completa, si rimanda all'allegato F2.

Sostanze rilevanti ai fini Seveso	CuCN+ NaCN $\geq 2,5\%$ (A)	CuCN+ NaCN $\geq 5\%$ (B)	CuCN+ NaCN $\geq 10\%$ (C)	CuCN+ NaCN $\geq 25\%$ (D)
Classificazione CLP	Acute Tox. 3 H301 Acute Tox. 2 H310 Acute Tox. 4 H332 Aquatic Acute H400 Aquatic Chronic 2 H411	Acute Tox. 3 H301 Acute Tox. 2 H310 Acute Tox. 3 H331 Aquatic Acute H400 Aquatic Chronic 2 H411	Acute Tox. 2 H300 Acute Tox. 1 H310 Acute Tox. 2 H330 Aquatic Acute H400 Aquatic Chronic 2 H411	Acute Tox. 2 H300 Acute Tox. 1 H310 Acute Tox. 2 H330 Aquatic Acute H400 Aquatic Chronic 1 H410
Categorie Seveso	H2 (50 ton -200 ton) E1 (100 ton- 200 ton)	H2 (50 ton -200 ton) E1 (100 ton- 200 ton)	H1 (5 ton-20 ton) E1 (100 ton- 200 ton)	H1 (5 ton-20 ton) E1 (100 ton- 200 ton)

Tabella 29- classificazioni CLP, rilevanti ai fini Seveso

Le stesse classificazioni si possono considerare valide nel caso di utilizzo del KCN, al posto del NaCN, per sciogliere in soluzione il CuCN. In sintesi, i bagni di RAMATURA COMUNE, alle composizioni e alle percentuali esaminate, rientrano nelle seguenti categorie Seveso:

1. H2 (pericoli per la salute) per la classificazione Acute Tox.2 H310 per concentrazioni di Sali di cianuri $\geq 2,5\%$
2. H1 (pericoli per la salute) per la classificazione Acute Tox.1 H310 per concentrazioni di Sali di cianuri $\geq 10\%$
3. E1 (pericoli per l'ambiente) per la classificazione Aquatic Acute 1 H400 per concentrazioni di Sali di cianuri $\geq 2,5\%$
4. E2 (pericoli per l'ambiente) per la classificazione Aquatic Chronic 2 H411 per concentrazioni di Sali di cianuri $\geq 2,5\%$

8. INDICAZIONI SULLE SCHEDE DATI DI SICUREZZA

Si ritiene utile per completezza di informazione riportare alcune informazioni significative relative alle Schede di Dati di Sicurezza (SDS), per la corretta gestione delle sostanze e/o miscele pericolose.

Le schede di dati di sicurezza sono destinate sia ai lavoratori che manipolano le sostanze chimiche che ai responsabili della sicurezza. Il formato della SDS è definito nel regolamento REACH, e in particolare la SDS deve rispettare i requisiti dell'Allegato II, come modificato dal Regolamento (UE) 2020/878 in vigore dal 1° gennaio 2023.

La scheda di dati di sicurezza è lo strumento per trasmettere le informazioni di sicurezza appropriate sulle sostanze e sulle miscele. L'obbligo di fornitura di SDS si applica qualora:

- una sostanza o una miscela rispondano ai criteri di classificazione come pericolosa a norma del regolamento CLP;
- una sostanza sia persistente, bioaccumulabile e tossica (PBT) oppure molto persistente e molto bioaccumulabile (vPvB) secondo i criteri di cui all'allegato XIII del regolamento REACH, oppure
- una sostanza sia compresa nell'elenco delle sostanze candidate all'eventuale autorizzazione ai sensi dell'articolo 59, paragrafo 1, del regolamento REACH per qualunque altro motivo.

(cfr. l'articolo 31, paragrafo 1, del regolamento REACH).

In determinate condizioni, anche per alcune miscele che non rispondono ai criteri di classificazione come pericolose ai sensi del regolamento CLP ma che contengono concentrazioni specifiche di determinate sostanze pericolose, vige l'obbligo di fornire una SDS su richiesta del destinatario della miscela (cfr. articolo 31, paragrafo 3, del regolamento REACH e note alle tabelle 3.4.6, 3.6.2, 3.7.2, 3.8.3, 3.9.4, 3.11.2 e 4.2.2 dell'allegato I del regolamento CLP).

Un fornitore che aggiorna una SDS deve fornire una versione aggiornata della SDS a tutti i destinatari a cui ha fornito la sostanza o la miscela nei 12 mesi precedenti²⁶. Se una sostanza pericolosa viene registrata in quantità superiore a 10 tonnellate all'anno per dichiarante, è necessario fornire una scheda di dati di sicurezza, quando prescritto (art.14 paragrafo 4 REACH), completa di scenari d'esposizione.

Scenario di esposizione

Uno scenario d'esposizione descrive le condizioni d'uso ovvero le condizioni operative e le misure di gestione dei rischi per controllare adeguatamente i rischi per la salute umana e l'ambiente. Lo scenario d'esposizione viene elaborato dai registranti che preparano una relazione della sicurezza chimica per le sostanze registrate in quantità pari o superiori alle 10 tonnellate l'anno con specifiche proprietà di pericolo. Gli scenari di esposizione fanno riferimento a un uso identificato o a un gruppo di usi identificati nel ciclo di vita di una

²⁶ Art.31.9 Regolamento REACH

sostanza come la formulazione, l'uso finale industriale e professionale, da parte di consumatori o l'uso negli articoli. Pertanto, gli scenari di esposizione descrivono le condizioni operative e le misure di gestione dei rischi che garantiscono l'uso sicuro della sostanza relativamente all'uso specificato. Gli scenari d'esposizione possono comprendere una serie di "scenari contributivi". Questi scenari sono descritti come tutte le attività che contribuiscono all'uso identificato (ad esempio miscelazione, trasferimento in contenitori più piccoli, applicazione di una sostanza mediante irrorazione ecc.).

Per tutti gli scenari d'esposizione, uno o più scenari contributivi si riferiscono alle condizioni che determinano l'esposizione umana o il rilascio nell'ambiente. A seconda dell'uso identificato, il rilascio può avvenire da un sito industriale o da varie fonti, come avviene in caso di uso professionale o di consumo oppure saranno relativi all'esposizione dei lavoratori o dei consumatori associata a una specifica mansione o attività. Per ulteriori informazioni si rimanda alle linee guida ECHA: Orientamenti sulla compilazione delle schede di dati di sicurezza Versione 4.0 dicembre 2020.

Considerazioni specifiche sulle schede dati sicurezza per i bagni galvanici

Si ritiene opportuno fare alcune considerazioni sulle schede dati di sicurezza. Le aziende che utilizzano bagni galvanici possono ritrovarsi in queste due situazioni:

- A. acquistano la miscela del bagno galvanico e la usano tale e quale
- B. acquistano le singole sostanze e preparano in sito la miscela

Nel caso A, la scheda dati di sicurezza e gli scenari di esposizione applicabili devono essere forniti dal fornitore nel momento della fornitura delle miscele galvaniche, come previsto dal regolamento REACH.

Nel caso B, le aziende ricevono dai loro fornitori solo le schede dati di sicurezza delle sostanze. Le singole sostanze vengono pesate nelle % previste e miscelate per creare la miscela elettrolitica del bagno galvanico.

La miscela non viene messa in commercio e quindi non esiste un obbligo di preparare una scheda dati di sicurezza, esiste l'obbligo di classificazione della miscela stessa sulla base del Regolamento CLP.

Gli scenari di esposizione sono comunque previsti per le schede dati di sicurezza delle singole sostanze. Le schede dati di sicurezza sono previste dall'articolo 31 del REACH e il loro formato è quello stabilito dal Regolamento (UE) 2020/878.

È comunque previsto che le schede siano mantenute aggiornate e il fornitore delle miscele, in modo tempestivo, deve fornire le schede dati di sicurezza aggiornate qualora si verifichino le condizioni dell'articolo 31.9 del REACH. L'aggiornamento delle schede dati di sicurezza non può avvenire tramite un link al sito web del fornitore, ma la SDS deve essere inviata direttamente tramite e-mail o in formato cartaceo. L'aggiornamento è obbligatorio ed è particolarmente importante nel caso delle sostanze soggette ad autorizzazione incluse nell'Allegato XIV²⁷ del REACH (come il triossido di cromo), oppure per quelle soggette a restrizioni incluse nell'Allegato XVII²⁸ del REACH.

I dati contenuti nelle schede dati di sicurezza devono essere verificati anche dall'utilizzatore a valle che, qualora individui mancanze, errori o incoerenze le deve segnalare al fornitore della scheda dati di sicurezza. Si ricorda che in caso di autorizzazione e/o restrizione deve essere verificato che l'uso specifico sia ammesso. Anche lo scenario di esposizione delle sostanze e/o miscele deve ricadere tra quelli previsti e registrati in ambito REACH. Se il proprio fornitore non dispone dell'autorizzazione per la singola sostanza, anche la

²⁷ <https://echa.europa.eu/it/authorisation-list>

²⁸ <https://echa.europa.eu/it/substances-restricted-under-reach>

miscela non può essere autorizzata. L'uso non è ammesso anche qualora non sia disponibile lo scenario espositivo sullo specifico uso. In questi casi è possibile:

- sostituire il fornitore con un fornitore che dispone dell'autorizzazione per la sostanza e/o ha predisposto lo scenario espositivo specifico
- predisporre la registrazione per lo specifico scenario
- richiedere un'autorizzazione per l'utilizzazione nei tempi previsti

Come rilevato nella valutazione dei dossier di registrazione i dati chimico-fisici e quelli tossicologici, sono particolarmente rilevanti, per la classificazione delle sostanze e miscele. Sono da valutare con competenza ed esperienza (vedi art. 4.c.1 tabella sanzioni). Di seguito alcuni degli aspetti di maggior rilievo:

1. Deve essere definita in maniera puntuale la composizione delle sostanze, comprese le impurezze rilevanti per la classificazione (ricordiamo i valori soglia CLP)
2. Per la tossicità acuta deve essere chiaro quale valore di ATE/STA è stato utilizzato (deve essere riportato nella SDS nella sezione 3 relativa alla Composizione/informazioni sugli ingredienti e nella sezione 11 relativa alle Informazioni tossicologiche). Quando è riportato si ritrova un valore di LD₅₀, o CL₅₀ senza altre informazioni. Ad esempio, se non è nota la linea guida, il protocollo sperimentale, l'identità la purezza della sostanza sottoposta al test, come è possibile considerarlo adeguato? Leggendo i dossier si hanno molte sorprese.
3. La classificazione della miscela deve essere fatta sulla % massima del singolo componente della miscela. Se viene espresso un intervallo, questo si deve riferire al valore massimo dell'intervallo, cioè nel caso venga espresso <5%, il valore da utilizzare è 4,99%.

Nel caso dei complessi dei cianuri si ricorda il problema dei complessi. Non si deve considerare solo il cianuro libero ma i cianuri totali e calcolare la tossicità acuta della miscela sulla base delle pesate dei singoli Sali al momento della preparazione della miscela, questo al fine di non escludere dal calcolo i complessi che sono meno tossici ma presentano caratteristiche di tossicità essi stessi.

4. Devono essere indicati i fattori M acuti e cronici, nel caso di classificazione di ecotossicità Aquatic Acute 1 H400 e Aquatic Chronic 1 H410 (i fattori M sono riportati nella sezione 3 della SDS relativa alla Composizione/informazioni sugli ingredienti), motivati anche specificando il valore di ecotossicità acuta e cronica sperimentale che determinano tale valore. Nella sezione 12 della SDS relativa alle informazioni ecologiche dovrebbero essere riportati i valori di ecotossicità acuta e/o cronica sperimentali utilizzati per classificare la sostanza o la miscela.

Le informazioni ivi indicate servono, non solo per l'applicazione della Seveso, ma anche per la valutazione del rischio chimico, per la sicurezza e per la classificazione dei rifiuti. Si ricorda anche la necessità di riportare nei bagni galvanici la corretta etichettatura CLP e che le informazioni che devono essere rese disponibili ai lavoratori come le schede dati di sicurezza o le schede informative a norma dell'articolo 32 del REACH, devono obbligatoriamente essere in lingua italiana. Per gli aspetti sanzionatori il riferimento legislativo è il D.lgs 186/2011 per il Regolamento CLP e il D.lgs 133/2009 per il regolamento REACH.

9. INDICAZIONI SULLA VERIFICA DELL'ASSOGGETTABILITÀ AL D.LGS.105/2015 PER UN IMPIANTO GALVANICO

Per la verifica di assoggettabilità dell'impianto è necessario redigere una relazione, che deve essere mantenuta aggiornata in cui si devono fornire le seguenti informazioni:

- 1) Planimetria dell'impianto²⁹ dove sono identificati in maniera univoca i bagni galvanici, per trovare corrispondenza con le classificazioni di seguito riportate nella relazione
- 2) Per ogni bagno identificare la composizione percentuale e in g/L dei componenti
- 3) Per ogni componente riportare il numero CAS e, se disponibili, il N. d'indice, la classificazione CLP, eventuali limiti specifici o note ed indicazioni di pericolo supplementari EUH0XX
- 4) Per ogni bagno identificare la densità g/cm³ o g/mL e in t/m³

Le soluzioni galvaniche hanno densità variabili a seconda della composizione pertanto per i calcoli dei quantitativi contenuti nei bagni galvanici oltre al volume utile è indispensabile conoscere la corretta densità.

Per la densità nel settore galvanica si utilizza comunemente la scala di Baumé (simbolo: °Bé), inizialmente ideata per tarare i densimetri. In effetti consiste di due scale distinte: una per soluzioni più dense dell'acqua ed una per soluzioni meno dense. Per liquidi più densi dell'acqua 0 °Bé indica il livello raggiunto da un densimetro immerso nell'acqua pura e 15 °Bé indica il livello raggiunto dallo stesso densimetro immerso in una soluzione al 15% in peso di cloruro di sodio in acqua. Per i liquidi più leggeri dell'acqua 10 °Bé indica il livello raggiunto da un densimetro immerso nell'acqua pura e 0 °Bé indica il livello raggiunto dallo stesso densimetro immerso in una soluzione al 10% in peso di cloruro di sodio in acqua. Benché sia un'unità di misura empirica e desueta, ha ancora un relativamente ampio uso in ambito commerciale e merceologico. Per i liquidi più densi dell'acqua, la correlazione tra la densità espressa in scala di Baumé °Bé e la densità espressa in g/cm³ è la seguente:

$$d = \frac{144,32}{144,32 - ^\circ Be'}$$

per i liquidi meno densi dell'acqua, come ad esempio il pentene, si utilizza un altro metodo di conversione. A titolo di esempio riportiamo la tabella seguente per le soluzioni acquose:

°Bé	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
g/cm ³	1,00	1,01	1,04	1,07	1,12	1,16	1,21	1,26	1,32	1,38	1,45

Tabella 30- Conversione °Bé in g/cm³

Ricordiamo che 1 g/cm³= 1 g/mL.

- 5) Per ogni bagno identificare il volume³⁰ geometrico (m³) e il volume utile (m³) motivandolo se diverso dal 90% del volume geometrico (considerato accettabile), e il peso in ton

Le vasche galvaniche, non utilizzano tutto il volume geometrico della vasca, ma vengono riempite fino ad un certo livello. I controlli di livello sono appositamente settati anche con allarmi di livello alto e basso. Quando

²⁹ Si deve ritrovare riscontro con quanto indicato nell'atto autorizzativo

³⁰ Si deve ritrovare riscontro del volume del bagno galvanico nell'atto autorizzativo

si determinano i quantitativi delle miscele contenute nei bagni galvanici, bisogna sempre specificare il volume geometrico e specificare il volume utile in cm³ o L giustificandolo. Bisogna dimostrare che i volumi sono sempre gli stessi. In assenza di giustificazioni si utilizza il 90% del volume geometrico.

Hold-up

Se presenti hold up i quantitativi devono essere considerati nei quantitativi totali.

Regola del 2%

Come riportata nelle note dell'allegato I del D.lgs 105/2015:

“Le quantità da prendere in considerazione ai fini dell'applicazione degli articoli sono le quantità massime che sono o possono essere presenti in qualsiasi momento. Ai fini del calcolo della quantità totale presente non vengono prese in considerazione le sostanze pericolose presenti in uno stabilimento **unicamente in quantità uguale o inferiore al 2 % della quantità** limite corrispondente se il luogo in cui si trovano all'interno dello stabilimento non può innescare un incidente rilevante in nessuna altra parte di detto stabilimento.”

Per cui bisogna dare giustificazione dell'esclusione dai calcoli dei quantitativi che non sono stati presi in considerazione.

- 6) Per la classificazione della tossicità acuta per tutte le vie di esposizione: orale, cutanea e inalatoria specificare i valori di STA o di Conversione in Stima Puntuale di Tossicità (tabella 3.1.2. allegato I CLP) per il calcolo dell'ATE_{mix}
- 7) Valutare i valori di STA (come indicato nelle Linee guida) e esprimerli in mg/kg p.c. rispetto alla sostanza specifica non possono essere utilizzati dati espressi non per la specifica sostanza.
- 8) Specificare lo stato fisico per la via di esposizione inalatoria, giustificandolo
- 9) Esplicitare i calcoli e le considerazioni che portano alla classificazione o alla non classificazione CLP
- 10) Esprimere i valori delle % con le stesse cifre significative previste nel Regolamento CLP, per potere fare un confronto con i limiti ove previsti
- 11) Esplicitare i fattori M_{acuti} e M_{cronici} per il metodo della somma per la classificazione dell'ecotossicità dove è applicato, con i relativi valori di L(E)C₅₀ o NOEC che li determinano (tabella 4.1.3 allegato I CLP). Dove esistono valori armonizzati si devono solamente riportare.
- 12) Considerare tutte le sostanze e/o miscele presenti nello stabilimento, compresi i rifiuti e devono essere classificate secondo i criteri CLP.
- 13) Esplicitare tutti i calcoli previsti dal D.lgs 105/2015 per la verifica di assoggettabilità fino alle somme pesate i cui valori possono essere espressi al massimo fino alla terza cifra decimale, come accettato per la notifica ad ISPRA
- 14) Descrivere il sistema di monitoraggio dei quantitativi delle sostanze, miscele, rifiuti e qualsiasi altro residuo o intermedio per la verifica della posizione dello stabilimento ai fini Seveso.

10. BIBLIOGRAFIA

1. Trattato di Galvanotecnica di Eugenio Bertorelle Volumi I e II HOEPLI 1977
2. Piano di prevenzione mirato alla riduzione dei rischi professionali nel comparto galvaniche nel territorio Nord-Orientale, ARPA Piemonte, ASL VCO, ASL NO.
3. Manuale Regione Piemonte Collana Ambiente 24
4. Documento "Classificazione delle miscele ai fini Seveso", ARPA Lombardia 2016
5. Calcolo della tossicità per una miscela in accordo ai principi CLP (Regolamento 1272/2008/CE) di un bagno galvanico e confronto con gli adempimenti della direttiva Seveso III (2012/18/CE), ARPA Lombardia.
6. Quaderno tecnico "L'assoggettabilità al decreto legislativo n.105/2015 delle attività galvaniche", Arpa Piemonte e Regione Piemonte – 2016
7. Guidance on the Application of the CLP Criteria Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures Version 5.0 July 2017
8. COMAH 2015: Practical classification of mixtures on COMAH establishments.
9. ECHA (European Chemicals Agency) 2017a. Weight of Evidence/ Uncertainty in Hazard Assessment, Helsinki, Finland, <https://echa.europa.eu/support/guidance-on-reach-and-clp-implementation/formats>
10. ECHA (European Chemicals Agency) 2011 Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.4: Evaluation of available information https://echa.europa.eu/documents/10162/17235/information_requirements_r4_en.pdf/d6395ad2-1596-4708-ba86-0136686d205e?t=1323782558175
11. ECHA Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R.7a: Endpoint specific guidance. Version 6.0. July 2017
12. ECHA. 2017. Guidance on the Application of CLP Criteria: Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures. Version 5.0 European Chemicals Agency. Helsinki, Finland. ECHA-17-G-21-EN

11. DEFINIZIONI

Per **tossicità acuta** s'intende la proprietà di una sostanza o miscela di produrre effetti nocivi gravi (ossia mortalità) che si manifestano in seguito a una esposizione unica o breve per via orale, cutanea o inalatoria. Per la via orale e la cutanea si considera una dose unica o più dosi ripartite nell'arco di 24 ore, per la tossicità per inalazione si considera una esposizione della durata di 4 ore.

Per **tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola)** s'intende la proprietà di una sostanza o miscela di produrre effetti tossici non letali su organi bersaglio dopo un'unica esposizione. Sono compresi tutti gli effetti significativi per la salute che possono alterare la funzione, reversibili o irreversibili, immediati e/o ritardati e non trattati in maniera specifica nelle sezioni da 3.1 a 3.7 e nella sezione 3.10 (cfr. anche il punto 3.8.1.6) dell'Allegato I del CLP)

Per **tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione ripetuta)** s'intende una tossicità specifica per organi bersaglio risultante da un'esposizione ripetuta a una sostanza o miscela. Sono compresi tutti gli effetti significativi per la salute che possono alterare la funzione, reversibili o irreversibili, immediati e/o ritardati. Sono tuttavia esclusi altri effetti tossici trattati nelle sezioni da 3.1 a 3.8 e nella sezione 3.10. (punto 3.9.1.1 Allegato I del CLP)

Per **tossicità acuta per l'ambiente acquatico** si intende la proprietà intrinseca di una sostanza di causare danni ad un organismo sottoposto a un'esposizione di breve durata.

Per **disponibilità** di una sostanza si intende la misura in cui essa diventa una specie solubile o disaggregata. Nel caso dei metalli, si intende la misura in cui la porzione ionica di un composto metallico (M^0) può disaggregarsi dal resto del composto (molecola).

Per **biodisponibilità** (o disponibilità biologica) di una sostanza si intende la misura in cui essa è assorbita da un organismo e si distribuisce in una zona all'interno di tale organismo. Dipende dalle proprietà fisico-chimiche della sostanza, dall'anatomia e dalla fisiologia dell'organismo, dalla farmacocinesi e dalla via di esposizione. La disponibilità non è una precondizione della biodisponibilità.

Per **bioaccumulo** si 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).

Per **bioconcentrazione** si intende il risultato netto dell'assorbimento, della trasformazione e dell'eliminazione di una sostanza in un organismo in seguito a un'esposizione per via d'acqua.

Per **tossicità cronica per l'ambiente acquatico** si intende la proprietà intrinseca di una sostanza di provocare effetti avversi su organismi acquatici durante esposizioni determinate in relazione al ciclo vitale dell'organismo.

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

12. ACRONIMI

ECHA: European Chemical Agency

ECETOC: European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals.

OECD: L'Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico – in inglese Organisation for Economic Co-operation and Development

DPI: Dispositivi di Protezione individuale

MW: Molecular Weight (peso molecolare)

(LD/LC)₅₀: Lethal Dose/Lethal Concentration dose che prova la morte del 50% delle cavie sottoposte a test

EC₅₀: Effective Dose, la concentrazione dove si registra il 50% dell'effetto

NOEC: No Observed Effect Concentration, la concentrazione alla quale non si osserva un effetto avverso.

SDS: Scheda Dati di Sicurezza

ATE/STA: Acute Toxicity Estimate/Stima della Tossicità Acuta

cATpES: Converted Acute Toxicity point EStimate = Conversione in stima puntuale della della tossicità acuta

INERIS: Institut national de l'environnement industriel et des risques (FR), Istituto nazionale francese per il rischio industriale e Ambientale, <https://www.ineris.fr/fr>

COMAH: **Control of major accident hazards** regulations, (UK), Controllo del Regolamento per l'incidenti di rischio industriale (Seveso), www.hse.gov.uk/comah/

REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals. ufficialmente regolamento (CE) n. 1907/2006, è un regolamento dell'Unione europea, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche.

CLP: Classification, Labelling and Packaging), ufficialmente regolamento (CE) n. 1272/2008, è un regolamento dell'Unione europea, grazie al quale il sistema di classificazione europeo relativo alla classificazione, etichettatura e imballaggio delle sostanze e delle miscele

SSI: stabilimenti di soglia inferiore

SSS: stabilimenti di soglia superiore