

Tomaso Munari

Genova, 22 Giugno 2022

Irritazione e corrosione nell'ambito del Regolamento CLP

CORSO TEORICO-PRATICO

Approcci innovativi in ambito
cosmetico, in ottemperanza
con la regolamentazione
europea



IA Industria Ambiente SRL
Via E. De Amicis 6/10
Genova 16122
ia@industriaambiente.it

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

Con il regolamento CLP la Commissione Europea ha contribuito all'armonizzazione globale dei criteri per la classificazione e l'etichettatura previsti dal GHS (Globally Harmonized System) concordati a livello mondiale (ONU).

La classificazione di una sostanza o miscela consiste nella determinazione degli eventuali pericoli fisici, per la salute o per l'ambiente, secondo i criteri dell'Allegato I del CLP.

C = classification

L = labelling

P = packaging

Si applica in generale a tutte le sostanze e miscele a meno che non ci siano specifiche esclusioni (articolo 1)....

- sostanze radioattive;
- sostanze soggette a controllo doganale;
- alle sostanze intermedie non isolate;
- alle sostanze e alle miscele utilizzate a fini di ricerca e sviluppo.

.....

“I rifiuti [...] non costituiscono una sostanza, una miscela o un articolo ai sensi dell'articolo 2 del presente regolamento.”

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

Allegato I - Disposizioni relative alla classificazione e all'etichettatura delle sostanze e delle miscele pericolose

Per la classificazione delle miscele possono essere utilizzati diversi metodi per cui il Regolamento definisce un preciso ordine di priorità:

1. Dati diretti sulla miscela: test eseguiti in laboratorio sulla miscela di interesse secondo i metodi definiti nel CLP (rif. Regolamento (CE) n. 440/2008).

2. Principi ponte (*bridging principle*): quando sono disponibili dati su altre miscele “simili” essi possono essere utilizzati per classificare la miscela di interesse. Il Regolamento CLP definisce cosa intende per “simili” (limitata variabilità delle componenti, diluizione entro limiti fissati dal regolamento, lotti di produzione, ecc.)

3. Metodi di calcolo: la classificazione della miscela dipende dalle sostanze in essa contenute, dalla loro classificazione di pericolo e dalla loro concentrazione. Nel seguito approfondiamo questo metodo relativamente alla corrosione/irritazione cutanea e alle gravi lesioni/irritazione oculare.

+ giudizio di esperto e forza probante dei dati

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

1. Dati diretti sulla miscela: test eseguiti in laboratorio sulla miscela di interesse secondo i metodi definiti nel CLP (rif. Regolamento (CE) n. 440/2008).

Molteplici metodi di saggio saranno oggetto di approfondimento da parte di altri più illustri relatori...

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

2. Principi ponte (*bridging principle*)

Diluizione

Miscela sottoposta a test diluita con una sostanza appartenente a una categoria di pericolo equivalente o inferiore: la nuova miscela è classificata come equivalente alla miscela originale.

Lotti di fabbricazione

La categoria di pericolo di un lotto può essere considerata equivalente a quella di un altro lotto, fabbricato dello stesso fornitore.

Concentrazione di miscele altamente pericolose

Miscele sottoposte a test classificate come tossiche, corrosive/irritanti per la pelle o per gravi lesioni/irritante oculari, tossiche specifiche per organi bersaglio per esposizione singola o ripetuta, tossiche per aspirazione o pericolose per l'ambiente acquatico nella categoria di pericolo più elevata: se la concentrazione dei componenti nella seconda miscela è maggiore di quella presente nella miscela sottoposta a test, la nuova miscela deve essere classificata come quella testata.

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

2. Principi ponte (*bridging principle*):

Revisione della classificazione qualora la composizione di una miscela sia mutata

Se si modifica una miscela è possibile continuare ad applicare la stessa classificazione all'interno di specifici limiti:

Tabella 1.2

Principio ponte per le modifiche della composizione di una miscela

Intervallo di concentrazione iniziale del componente	Variazione ammessa della concentrazione iniziale del componente
$\leq 2,5 \%$	$\pm 30 \%$
$2,5 < C \leq 10 \%$	$\pm 20 \%$
$10 < C \leq 25 \%$	$\pm 10 \%$
$25 < C \leq 100 \%$	$\pm 5 \%$

Interpolazione all'interno di una categoria di pericolo

Miscele classificate come tossiche, corrosive/irritanti per la pelle o per gravi lesioni/irritante oculari, tossiche specifica per organi bersaglio per esposizione singola o ripetuta, tossiche per aspirazione o pericolose per l'ambiente acquatico:

se di tre miscele (A, B e C) i cui componenti sono identici le miscele A e B sono state sottoposte a test e appartengono alla stessa categoria di pericolo e la miscela C non è stata sottoposta a test e contiene gli stessi componenti pericolosi di A e B in concentrazioni intermedie, la miscela C è classificata come A e B.

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

2. Principi ponte (*bridging principle*):

Miscela sostanzialmente simili

Nel seguente caso:

- a) due miscele contenenti ciascuna due componenti:
 - i) A + B
 - ii) C + B;
- b) la concentrazione di B è essenzialmente la stessa in entrambe le miscele;
- c) la concentrazione di A nella miscela i) è uguale a quella di C nella miscela ii);
- d) A e C appartengono alla stessa categoria di pericolo e non si ritiene che possano influire sulla classificazione di B.

Se la miscela i) o ii) è già classificata in base test, l'altra miscela va classificata nella stessa categoria di pericolo.

Aerosol

Miscela classificate come tossiche, corrosive/irritanti per la pelle o per gravi lesioni/irritanti oculari, sensibilizzanti per la pelle o per le vie respiratorie o tossiche specifiche per organi bersaglio per esposizione singola o ripetuta: una miscela aerosol è classificata nella stessa categoria di pericolo della miscela in altra forma, se il gas propellente non altera le proprietà di pericolo della miscela al momento della vaporizzazione ed è dimostrato che la pericolosità della sostanza, sotto forma di aerosol, non è aumentata.

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

3. Metodi di calcolo

I **valori soglia** indicano quando la presenza di una sostanza deve essere presa in considerazione ai fini della classificazione.

Il Regolamento CLP definisce valori soglia generici (nella tabella 1.1 dell'allegato I o, in alcuni casi, nelle parti specifiche delle relative classi di pericolo).

Classe e categoria di pericolo		Valori soglia generici
Tossicità acuta	categorie 1-3	0,1%
	categoria 4	1%
Corrosione/ irritazione della pelle	tutte le categorie	1%
Gravi lesioni oculari/irritazione	tutte le categorie	1%
Tossicità specifica per organi bersaglio, esposizione singola	categoria 3	1%
Tossicità in caso di aspirazione	categoria 1	1%
Pericoloso per l'ambiente acquatico	categoria acuto 1	0,1%
	categoria cronico 1	0,1%
	categorie cronico 2-4	0,1%

Il Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP

3. Metodi di calcolo

ATTENZIONE:

- Se per una sostanza è definito un limite specifico (allegato VI, Reg. CLP o inventario C&L) e questo è più basso dei valori soglia generici tale limite specifico deve essere tenuto in considerazione (come valore soglia)

- Se per una sostanza è definito un fattore M (allegato VI, Reg. CLP o inventario C&L) esso deve essere applicato per “ridurre” il valore soglia (NB: i fattori M sono definiti solo per sostanze pericolose per l’ambiente acquatico acute 1 o croniche 1, non rilevanti per il caso in esame)

Nome sostanza	Numeri identificativi	Pericoli armonizzati	Limiti specifici in allegato VI
idrossido di sodio	INDEX: 009-010-00-X EC: 240-898-3 CAS: 16872-11-0	Skin Corr 1B (H314)	Skin Corr. 1B; H314: $C \geq 25 \%$ Skin Irrit. 2; H315: $10 \% \leq C < 25 \%$ Eye Irrit. 2; H319: $10 \% \leq C < 25 \%$
ioduro di idrogeno	INDEX: 053-002-00-9 EC: 233-109-9 CAS: 10034-85-2	Press. Gas Skin Corr. 1A (H314)	Skin Corr. 1A; H314: $C \geq 10 \%$ Skin Corr. 1B; H314: $0,2 \% \leq C < 10 \%$ Skin Irrit. 2; H315: $0,02 \% \leq C < 0,2 \%$ Eye Irrit. 2; H319: $0,02 \% \leq C < 0,2 \%$ STOT SE 3; H335: $C \geq 0,02 \%$

“Corrosione/irritazione della pelle” secondo CLP

Sezione 3.2 - Allegato I CLP

“Per corrosione della pelle s'intende la produzione di lesioni irreversibili della pelle, quali una necrosi visibile attraverso l'epidermide e nel derma [...].

Per irritazione della pelle s'intende la produzione di lesioni reversibili della pelle a seguito dell'applicazione di una sostanza prova per una durata massima di 4 ore.”

“In mancanza di altre informazioni, si ritiene che una miscela sia corrosiva per la pelle (corrosione della pelle — categoria 1) se il suo **pH è ≤ 2 o $\geq 11,5$** . Se tuttavia la riserva acida/alcalina indica che la miscela in questione potrebbe non essere corrosiva, nonostante il pH basso o elevato, è necessario ottenere dati di conferma, di preferenza ricorrendo a un adeguato test in vitro convalidato”.

Cosiddetti “pH estremi”

≤ 2 o $\geq 11,5$





“Corrosione/irritazione della pelle” secondo CLP

Sezione 3.2 - Allegato I CLP

Per la classificazione delle miscele è sempre possibile eseguire delle prove dirette, oppure, sulla base dei dati sulle sostanze si opera come mostrato in tabella (tab. 3.2.3. CLP).

Eventuali limiti specifici (in allegato VI o nella registrazione REACH) devono essere considerati!



Codici di classe e categoria di pericolo delle sostanze componenti	Limite di concentrazione	Classificazione finale della miscela	Pittogramma
Σ Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)	$\geq 5\%$	Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)	
	$\geq 1\%$ e $< 5\%$	Skin Irrit. 2 (H315)	
Σ Skin Irrit. 2 (H315)	$\geq 10\%$	Skin Irrit. 2 (H315)	
Σ (10*Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)) + Skin Irrit. 2 (H315)	$\geq 10\%$	Skin Irrit. 2 (H315)	

“Corrosione/irritazione della pelle” secondo CLP

Sezione 3.2 - Allegato I CLP

APPLICAZIONE DEL METODO DI CALCOLO:

$$\sum \frac{C_i}{\text{Lim. Generico}} + \frac{C_z}{\text{Lim. Specifico}} \geq 1 \text{ Miscela classificata}$$
$$\sum \frac{C_i}{\text{Lim. Generico}} + \frac{C_z}{\text{Lim. Specifico}} < 1 \text{ Miscela NON classificata}$$

Se il limite specifico è < del limite generico la sostanza “pesa di più” nella classificazione della miscela.

Esempio 1: miscela costituita da:

- Acido cianoacetico, Skin Corr.1B H314 al 2%
- acqua a 100%

Valutazione pericolo H314: $\frac{2}{5} < 1$ miscela NON H314

Valutazione pericolo H315: $\frac{2}{1} \geq 1$ miscela H315

Esempio 2: miscela costituita da:

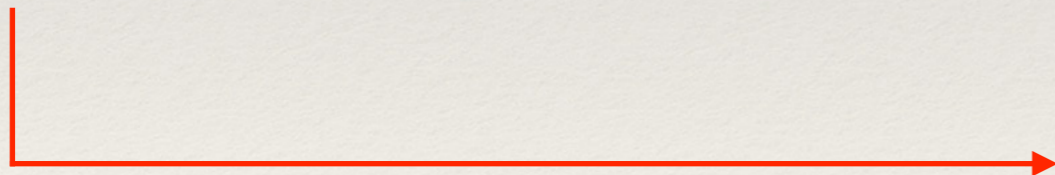
- Acido cianoacetico, Skin Corr.1B H314 al 2%
- Idrossido di sodio Skin Corr 1B al 23%
(N.B Limite specifico per H314 1B $\geq 25\%$)
- acqua a 100%

Valutazione pericolo H314: $\frac{2}{5} + \frac{23}{25} \geq 1$ miscela H314

“Corrosione/irritazione della pelle” secondo CLP

Sezione 3.2 - Allegato I CLP

“Una miscela contenente componenti corrosivi o irritanti per la pelle e che non può essere classificata in base alla regola dell'additività (tabella 3.2.3) [...] è classificata come corrosiva per la pelle (categoria 1), se la concentrazione di un ingrediente classificato come corrosivo per la pelle è $\geq 1\%$, o come irritante per la pelle (categoria 2), se la concentrazione di un componente irritante per la pelle è $\geq 3\%$ (tabella 3.2.4).”



Caratteristiche delle sostanze componenti	Limite di concentrazione	Classificazione finale della miscela	Pittogramma
Acido $\text{pH} \leq 2$	$\geq 1\%$	Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)	
Base $\text{pH} \geq 11,5$	$\geq 1\%$	Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)	
Altri componenti Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)	$\geq 1\%$	Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314)	
Altri componenti Skin Irrit. 2 (H315)	$\geq 3\%$	Skin Irrit. 2 (H315)	

“Gravi lesioni/irritazione oculare” secondo CLP

Sezione 3.3 - Allegato I CLP

“Per gravi lesioni oculari s'intendono lesioni dei tessuti oculari o un grave deterioramento della vista conseguenti all'applicazione di una sostanza di prova sulla superficie anteriore dell'occhio, non totalmente reversibili entro 21 giorni dall'applicazione.

Per irritazione oculare s'intende un'alterazione dell'occhio conseguente all'applicazione di sostanze di prova sulla superficie anteriore dell'occhio, totalmente reversibile entro 21 giorni dall'applicazione.”

“In mancanza di altre informazioni, si ritiene che una miscela provochi gravi lesioni oculari (categoria 1) se il suo **pH è ≤ 2 o $\geq 11,5$** . Se tuttavia la riserva acida/alcalina suggerisce che la miscela in questione potrebbe non provocare gravi lesioni oculari, nonostante il pH basso o elevato, è necessario ottenere dati di conferma, di preferenza ricorrendo a un adeguato test in vitro con validato”.

Cosiddetti “pH estremi”

≤ 2 o $\geq 11,5$

“Gravi lesioni/irritazione oculare” secondo CLP

Sezione 3.3 - Allegato I CLP

“Per la classificazione delle miscele è sempre possibile eseguire delle prove dirette, oppure, sulla base dei dati sulle sostanze si opera come mostrato in tabella (tab. 3.3.3. CLP)”.







Anche in questo caso eventuali limiti specifici (in allegato VI o nella registrazione REACH) devono essere considerati!

Codici di classe e categoria di pericolo delle sostanze componenti	Limite di concentrazione	Classificazione finale della miscela	Pittogramma
Σ Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314) + Eye Dam. 1 (H318)	$\geq 3\%$	Eye Dam. 1 (H318)	
	$\geq 1\%$ e $< 3\%$	Eye Irrit. 2 (H319)	
Σ Eye Irrit. 2 (H319)	$\geq 10\%$	Eye Irrit. 2 (H319)	
Σ (10* Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314) + Eye Dam. 1 (H318)) + Eye Irrit. 2 (H319)	$\geq 10\%$	Eye Irrit. 2 (H319)	

“Gravi lesioni/irritazione oculare” secondo CLP

Sezione 3.3 - Allegato I CLP

“Una miscela contenente componenti che provocano corrosione della pelle o gravi lesioni oculari/irritazioni oculari e che non può essere classificata in base alla regola dell'additività (tabella 3.3.3) [...] è classificata come miscela che provoca gravi lesioni oculari (categoria 1), se la concentrazione dell'ingrediente classificato come corrosivo per la pelle o che provoca gravi lesioni oculari è $\geq 1\%$, o come miscela che provoca irritazione oculare (categoria 2), se la concentrazione di un componente irritante per gli occhi è $\geq 3\%$ (tabella 3.3.4).”

Caratteristiche delle sostanze componenti	Limite di concentrazione	Classificazione finale della miscela	Pittogramma
Acido $\text{pH} \leq 2$	$\geq 1\%$	Eye Dam 1 (H318)	
Base $\text{pH} \geq 11,5$	$\geq 1\%$	Eye Dam 1 (H318)	
Altri componenti Skin Corr 1A, 1B, 1C (H314) o Eye Dam. 1	$\geq 1\%$	Eye Dam 1 (H318)	
Altri componenti Eye Irrit. 2 (H319)	$\geq 3\%$	Eye Irrit. 2 (H319)	

“Fonti autorevoli” in ordine di priorità

L'allegato VI del Regolamento (CE) n. 1272/2008 (cd. CLP) e
L'allegato IV e V del Regolamento (UE) 2019/1021 (cd. POPs)

Nel caso di prodotti fuori specifica e/o deteriorati i dati desumibili dalle specifiche SDS fornite coi prodotti (in generale: non quelle di un altro fornitore, non quelle recuperate da internet)

Gli estratti dei dossier di registrazione REACH rinvenibili sul sito echa.europa.eu dell'Agenzia Chimica Europea (ECHA) che riportano la classificazione per gli “end point” non armonizzati.

Nello stesso sito sono anche rinvenibili le **classificazione armonizzate** delle sostanze (allegato VI Regolamento (CE) n. 1272/2008)

Non sono fonti autorevoli le autoclassificazioni presenti sullo stesso sito, poiché non sono oggetto di alcuna verifica o valutazione da parte di alcuno

usare le fonti “cum grano salis”

Tomaso Munari

Genova, 22 Giugno 2022

Grazie per l'attenzione!
