

N° - DRA-15-149540-03477A

Guide technique

Aide à la classification des mélanges en vue de la détermination du statut Seveso et régime ICPE d'un établissement

Version intégrant les dispositions du **règlement CLP** et la transposition de la **directive Seveso III**

Décembre 2015



Avertissement

Le présent guide a vocation à compléter les éléments disponibles dans le guide technique « Application de la classification des substances et mélanges dangereux à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » de Juin 2014, ou toute autre version ultérieure.

SOMMAIRE

Présentation du guide	5	Classification des mélanges pour les classes de danger relatives à l'environnement	31
Objectif et champ du guide	5	Principes d'extrapolation	32
Utilisateurs du guide	6	Notion de facteur M.....	32
Structure du guide	6	Constituants à prendre en compte.....	33
Principe de classification	9	Méthode de la somme.....	35
		Formule d'additivité pour la toxicité aiguë	37
		Formule d'additivité pour la toxicité chronique	38
Classification des mélanges pour les classes de danger physiques 11		Exemple de classification d'un mélange.....	41
Explosibles.....	11	Toxicité aiguë pour la santé humaine ...	42
Gaz inflammables.....	11	Toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique (STOT-SE)	43
Aérosols inflammables	12	Toxicité pour l'environnement aquatique	43
Gaz comburants	12	Synthèse	44
Liquides inflammables.....	12		
Autoréactifs.....	13	Traitement des mélanges contenant des substances nommément désignées	45
Liquides et matières solides pyrophoriques	13	Principe général	46
Mélanges qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau	14	Seuil S des substances nommément désignées.....	48
Liquides et matières solides comburants.....	14	Mélanges contenant une substance nommément désignée en concentration inférieure à son seuil S.....	49
Peroxydes organiques.....	15	Mélanges contenant une substance nommément désignée en concentration supérieure ou égale à son seuil S	50
Classification des mélanges pour les classes de danger relatives à la santé humaine.....	17	Annexes	53
Principes d'extrapolation	18	Annexe 1 : Seuils S	53
Méthode de classification pour la classe de danger Toxicité Spécifique pour les Organes Cibles, exposition unique : STOT-SE	21		
Méthode de classification pour la classe de danger Toxicité Aiguë.....	24		

PRESENTATION DU GUIDE

OBJECTIF ET CHAMP DU GUIDE

Ce guide a pour objectif d'explicitier et illustrer les règles énoncées dans le règlement CLP pour la classification des mélanges, et de préciser les règles encadrant la prise en compte d'une substance nommément désignée dans un mélange.

Il n'aborde pas les modalités de classification des substances, ni les étapes de détermination d'un statut Seveso et d'un régime ICPE d'un établissement. Ces éléments sont couverts par le guide « Application de la classification des substances et mélanges dangereux à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » de Juin 2014, ou toute version ultérieure, que le présent guide vient compléter.

Ce guide présente les règles définies dans le règlement CLP pour l'attribution de classes de danger entrant dans le périmètre de la directive Seveso III à un mélange, à savoir :

- pour les dangers physiques : les explosibles, les gaz inflammables, les aérosols inflammables, les gaz comburants, les liquides inflammables, les autoréactifs, les liquides et matières solides pyrophoriques, les matières qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, les liquides et matières solides comburantes et les peroxydes organiques ;
- pour les dangers pour la santé humaine : la toxicité aiguë et la toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique ;
- pour les dangers pour l'environnement : le danger pour le milieu aquatique, aigu et chronique.

Pour rappel, un mélange est défini à l'article 2.8 du règlement CLP comme étant « *constitué de deux substances ou plus* ». Cela sous-entend qu'un mélange de substances est intentionnel, et qu'il n'est pas le siège d'une réaction chimique.

Un mélange désigne donc un mélange de substances dont la composition est fixe, en constituants et en concentration de chacun de ces constituants.

La classification des mélanges selon le règlement CLP reprend les mêmes règles que celles applicables aux substances. Pour les dangers physiques, cette classification doit se faire sur la base de résultats d'essais. Pour les dangers sur la santé et l'environnement, des principes d'extrapolation et méthodes de calcul (à partir des substances qui composent le mélange) sont généralement utilisés.

La classification d'un mélange, comme celle d'une substance, s'effectue indépendamment pour chaque classe de danger.

L'application de certaines méthodes de classification implique de disposer d'une information complète sur la composition du mélange à classer. Ceci inclut entre autres l'identité des substances constituantes, leur classification et leur concentration dans le mélange. Si l'un des constituants d'un mélange est lui-même un mélange, alors il conviendra d'obtenir les informations nécessaires sur ce mélange et ses constituants.

Les sources habituelles pour l'obtention de ces informations sont la fiche de données de sécurité (FDS) et l'inventaire des classifications et étiquetage de l'ECHA (C&L inventory¹), dans la mesure où il contient les classifications harmonisées des substances listées à l'Annexe VI du CLP. Des échanges avec le fournisseur pourront être nécessaires pour l'obtention de précisions ou d'informations additionnelles.

Les informations détaillées dans ce guide sont extraites de l'Annexe I « Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux » du règlement CLP.

UTILISATEURS DU GUIDE

Ce guide s'adresse aux exploitants de sites industriels, bureaux d'étude ou inspecteurs des installations classées.

Il est destiné à un public familier avec la classification des substances et mélanges dangereux et la réglementation ICPE.

STRUCTURE DU GUIDE

Ce guide comporte les parties suivantes :

- Classification des mélanges pour les classes de danger physiques ;
- Classification des mélanges pour les classes de danger relatives à la santé humaine ;
- Classification des mélanges pour les classes de danger relatives à l'environnement ;
- Exemple de classification d'un mélange ;
- Traitement des mélanges contenant des substances nommément désignées.

¹ Base de données administrée par l'ECHA

Il comporte par ailleurs une annexe relative aux limites de concentration de substances nommément désignées, appelées « seuils S » dans le cadre de ce guide.

PRINCIPE DE CLASSIFICATION

La détermination des propriétés de danger intrinsèques à un mélange s'effectue en 2 étapes.

Une première étape consiste à préciser la composition du mélange, c'est-à-dire l'identité des substances constituantes, leur classification et leur concentration dans le mélange. Lors de cette étape, la présence de substances nommément désignées dans la Partie 2 de l'Annexe I de la directive Seveso III est identifiée. Le cas échéant, le mélange est à traiter selon la démarche énoncée à la fin de ce guide.

Si le mélange ne contient pas de substance nommément désignée, alors une seconde étape consiste à déterminer les classes et catégories de danger dont relève le mélange. Ceci est à réaliser pour les dangers physiques, pour la santé humaine et l'environnement, selon les règles énoncées dans le règlement CLP et rappelées dans ce guide.

Le schéma ci-dessous décrit ce processus :

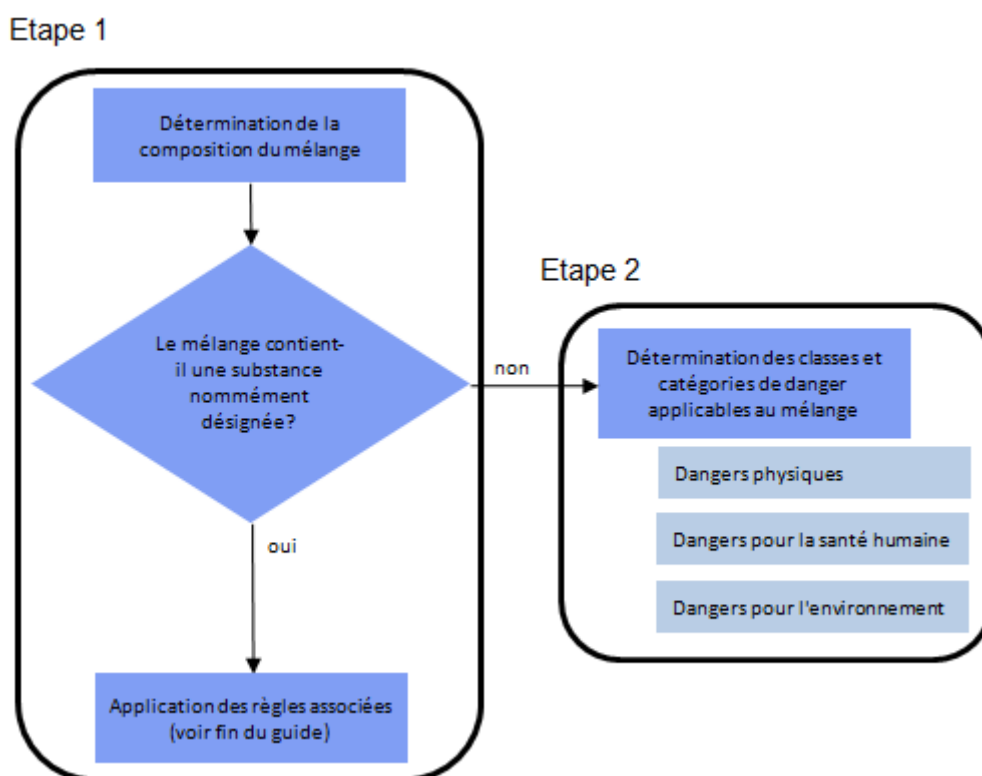


Figure 1 : Processus de classification en deux étapes

CLASSIFICATION DES MELANGES POUR LES CLASSES DE DANGER PHYSIQUES

Concernant l'évaluation des dangers physiques des mélanges, le règlement CLP requiert, pour la majorité des classes de danger, la réalisation d'essais sur le mélange tel que mis sur le marché.

Les critères de classification pour les dangers physiques sont décrits dans la Partie 2 de l'Annexe I du règlement CLP. Ces critères renvoient en général à des protocoles d'essais pouvant être consultés par exemple dans le manuel de Recommandations relatives au transport de marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies, qui sert de référence pour la classification transport.

EXPLOSIBLES

« La classe des explosibles comprend :

- les substances et mélanges explosibles,
- les objets explosibles, à l'exception des engins contenant des substances ou mélanges explosibles en quantité ou de nature telle que leur allumage ou leur amorçage involontaire ou accidentel ne cause aucun effet de projection, effet incendiaire, fumigène, calorifique ou sonore intense extérieur à l'engin,
- les substances, mélanges et objets non visés aux deux premiers points, qui sont fabriqués en vue de produire un effet pratique par explosion ou pyrotechnique. »²

La classification des substances, mélanges et objets dans la classe de danger explosible s'effectue selon la procédure décrite dans le diagramme de décision des figures 2.1.1 à 2.1.4 de l'Annexe I du règlement CLP. Cette procédure renvoie au manuel de recommandations relatives au transport de marchandises dangereuses, manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies.

Dans le cas spécifique des mélanges, il n'y a pas de recours possible à l'extrapolation ou au calcul pour prédire un danger d'explosibilité, et la procédure de classification doit être appliquée selon les mêmes principes que pour les substances.

GAZ INFLAMMABLES

« Par « gaz inflammable », on entend un gaz ou un mélange de gaz ayant un domaine d'inflammabilité en mélange avec l'air à 20°C et à une pression normale de 101,3 kPa. »³

² Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.1.1.1.

³ Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.2.1.

Le domaine d'inflammabilité est déterminé sur la base d'essais, comme par exemple la méthode EN 1839 « Détermination du potentiel d'explosivité des gaz et vapeurs ». Dans le cas des mélanges de gaz, lorsque les données disponibles sont suffisantes, l'inflammabilité peut également être déterminée par le calcul, selon des méthodes approuvées par l'ISO, comme la norme ISO 10156.

Cette norme fournit une formule de calcul permettant de prédire si le mélange de gaz est inflammable. Elle ne permet en revanche pas de savoir, en cas de résultat positif, si le mélange doit être classé en gaz inflammable catégorie 1 ou catégorie 2 : par conséquent, de façon sécuritaire, il sera considéré qu'un mélange obtenant un résultat positif au calcul sera inflammable catégorie 1.

Dans le cas où les données nécessaires au calcul selon la norme ISO 10156 ne seraient pas disponibles, l'inflammabilité du mélange sera déterminée par des essais, au même titre que pour des substances.

AEROSOLS INFLAMMABLES

« Les « aérosols », c'est-à-dire les générateurs d'aérosols, sont des récipients non rechargeables, fabriqués en métal, verre ou plastique, contenant un gaz comprimé, liquéfié ou dissous sous pression, avec ou sans liquide, pâte ou poudre, munis d'un dispositif de détente permettant d'en expulser le contenu sous forme de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz, ou sous forme de mousse, de pâte ou de poudre, ou encore à l'état liquide ou gazeux. »⁴

Au vu de cette définition, la notion de mélange d'aérosols n'est pas pertinente.

GAZ COMBURANTS

« Par gaz comburant, on entend tout gaz ou tout mélange gazeux capable, généralement en fournissant de l'oxygène, de provoquer ou de favoriser la combustion d'autres matières plus que l'air seul ne pourrait le faire. »⁵

Le pouvoir comburant d'un gaz ou mélange de gaz est déterminé sur la base d'essais ou obtenu par calcul, conformément à la méthode décrite dans la norme ISO 10156 telle que modifiée ou la norme ISO 10156-2 telle que modifiée. La détermination du pouvoir comburant ne fait pas l'objet de règles spécifiques aux mélanges.

LIQUIDES INFLAMMABLES

Les liquides sont classés inflammables sur la base de la valeur de leur point d'éclair. *« Par liquide inflammable, on entend un liquide ayant un point d'éclair ne dépassant pas 60°C. »⁶*

Pour préciser la catégorie de danger d'un liquide inflammable (catégories 1 à 3), il peut être nécessaire de disposer également du point initial d'ébullition du liquide. Ces données peuvent être obtenues dans la littérature ou expérimentalement.

⁴ Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.3.1.

⁵ Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.4.1

⁶ Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.6.1.

Dans le cas des mélanges, le règlement CLP laisse la possibilité d'utiliser des méthodes de calcul appropriées, sous les conditions suivantes :

- la composition du mélange doit être connue avec précision,
- la limite inférieure d'explosion de chaque composant doit être connue,
- la relation de la pression de vapeur saturante et du coefficient d'activité avec la température doit être connue pour chaque composant tel qu'il est présent dans le mélange,
- la phase liquide doit être homogène,
- le point éclair obtenu doit être supérieur d'au moins 5°C au critère de classification applicable, à savoir 23°C ou 60°C.

Une méthode validée, citée par le règlement, est la méthode Gmehling and Rasmussen (Ind. Eng. Fundament, (1982), 21, 186). Cette méthode est validée pour des mélanges contenant jusqu'à 6 composants volatils, mais n'est pas encore validée pour des mélanges contenant des composants halogénés, sulfureux ou phosphoriques, ou encore des acrylates réactifs.

Il est important de préciser que dans le cas des liquides inflammables, une approche consistant à prendre comme point éclair du mélange le point éclair le plus bas de ses constituants n'est pas majorante. Des synergies moléculaires peuvent en effet exister, rendant un mélange plus inflammable que le plus inflammable de ses constituants (cas d'un mélange acétone-heptane par exemple). Aussi, dans le cas où les méthodes de calcul ne seraient pas applicables, la réalisation d'un test de point éclair doit être effectuée.

AUTOREACTIFS

*« Par « substances et mélanges autoréactifs », on entend des substances ou mélanges liquides ou solides thermiquement instables, susceptibles de subir une décomposition fortement exothermique, même en l'absence d'oxygène (air). Cette définition exclut les substances et mélanges classés comme explosibles, peroxydes organiques ou comburants ».*⁷

La classification des substances ou mélanges autoréactifs est décrite dans le paragraphe 2.8 de l'Annexe I du règlement CLP.

Dans le cas des mélanges, il n'y a pas de recours possible à l'extrapolation pour prédire un tel danger, et la procédure de classification doit être appliquée selon les mêmes principes que pour les substances.

LIQUIDES ET MATIERES SOLIDES PYROPHORIQUES

*« Par « liquide [respectivement matière solide] pyrophorique », on entend une substance ou un mélange liquide [respectivement solide] qui, même en petites quantités, est susceptible de s'enflammer en moins de 5 minutes lorsqu'il ou elle entre au contact de l'air. »*⁸

⁷ Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.8.1.

⁸ Règlement CLP, Annexe I, paragraphes 2.9.1 et 2.9.10.

Le critère de classification est un résultat d'essai N3 décrit dans les recommandations relatives au transport de marchandises dangereuses, manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies. Il n'y a cependant pas lieu d'appliquer la procédure de classification lorsque l'expérience acquise dans la fabrication ou l'utilisation d'une substance ou d'un mélange montre que celui-ci ou celle-ci ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air à température normale, c'est-à-dire demeure notoirement stable à température ambiante pendant une durée de plusieurs jours.

Dans le cas des mélanges, il n'y a pas de recours possible à l'extrapolation ou au calcul pour prédire un tel danger, et les mêmes règles que celles s'appliquant aux substances doivent être appliquées.

MELANGES QUI DEGAGENT DES GAZ INFLAMMABLES AU CONTACT DE L'EAU

« Par « substances ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables », on entend les substances ou mélanges solides ou liquides qui, par réaction avec l'eau, sont susceptibles de s'enflammer spontanément ou de dégager des gaz inflammables en quantités dangereuses. »⁹

Le critère de classification est basé sur les résultats d'essai N5 décrit dans les Recommandations relatives au transport de marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies.

Dans le cas des mélanges, il n'y a pas de recours possible à l'extrapolation pour prédire un tel danger, et la procédure de classification doit être appliquée selon les mêmes principes que pour les substances.

LIQUIDES ET MATIERES SOLIDES COMBURANTES

« Par « liquide [respectivement matière solide] comburante, on entend une substance ou un mélange liquide [respectivement solide] qui, sans être nécessairement combustible elle-même/lui-même, peut, en général en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion d'autres matières. »¹⁰

Les critères de classification des solides et liquides comburants donnés par le règlement CLP reposent sur les résultats des essais ONU O1 et O2 décrits dans les recommandations relatives au transport de marchandises dangereuses, manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies.

Dans le cas des mélanges, il n'y a pas de recours possible à l'extrapolation pour prédire un tel danger, et la procédure de classification doit être appliquée selon les mêmes principes que pour les substances.

Il est important de souligner que l'annexe VI du règlement CLP (tableau 3.1) donne la classification harmonisée de quelques substances et mélanges en indiquant des informations liées aux concentrations des substances. Il s'agit de la seule classe de danger physique pour laquelle des seuils sont prévus, utilisables pour les cas particuliers de dilution (mélange avec l'eau).

⁹ Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 2.12.1.

¹⁰ Règlement CLP, Annexe I, paragraphes 2.13.1 et 2.14.10.

Pour autant, pour les mélanges de plusieurs comburants, aucune méthode de calcul associée n'est définie. Les essais mettant en évidence que la mesure expérimentale relative au pouvoir comburant n'est pas proportionnelle aux concentrations des substances individuelles, la réalisation d'essais pour la détermination du pouvoir comburant d'un mélange reste indispensable, sauf lorsqu'il s'agit de solutions aqueuses de substances ayant déjà fait l'objet d'une harmonisation et figurant à l'annexe VI du règlement CLP.

PEROXYDES ORGANIQUES

« Par « peroxydes organiques », on entend des substances organiques liquides ou solides qui contiennent la liaison bivalente -O-O- et qui peuvent être considérées comme des dérivés du peroxyde d'hydrogène, dans lesquels un ou les deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par des radicaux organiques. Par peroxydes organiques, on entend aussi les mélanges (préparations) de peroxydes organiques contenant au moins un peroxyde organique. »¹¹

Un peroxyde organique est ensuite classé dans l'une des sept catégories de cette classe (type A à G), suivant les critères définis au paragraphe 2.15.2. de l'Annexe I du règlement CLP.

Pour les mélanges, on peut en déduire les points suivants :

- un mélange contenant une substance peroxyde organique est lui-même peroxyde organique,
- un mélange ne contenant aucune substance peroxyde organique n'est pas lui-même un peroxyde organique.

Pour les mélanges peroxydes organiques, il n'existe pas de méthode spécifique permettant de déterminer le type A à G lui correspondant, et les critères définis au paragraphe 2.15.2. de l'Annexe I du règlement CLP doivent être appliqués de la même manière que pour les substances.

¹¹ Règlement CLP, Annexe I, 2.15.1.1

CLASSIFICATION DES MELANGES POUR LES CLASSES DE DANGER RELATIVES A LA SANTE HUMAINE

Les critères de classification applicables aux substances pour les classes de danger relatives à la santé humaine sont décrits dans la partie 3 de l'Annexe I du règlement CLP.

En fonction des informations disponibles, la classification du mélange pourra être établie selon l'une des approches suivantes :

1. Classification **utilisant des données sur le mélange en tant que tel**, disponibles par exemple dans une Fiche de Données de Sécurité (FDS) ou dans la littérature : on appliquera alors les critères également applicables aux substances et explicités dans la partie 3 de l'Annexe I du règlement CLP ;
2. Classification basée sur l'application des **principes d'extrapolation** qui utilisent les données d'essais sur des mélanges similaires testés et sur leurs constituants ;
3. Classification **basée sur le calcul ou les seuils de concentration**, en utilisant les données sur les composants du mélange.

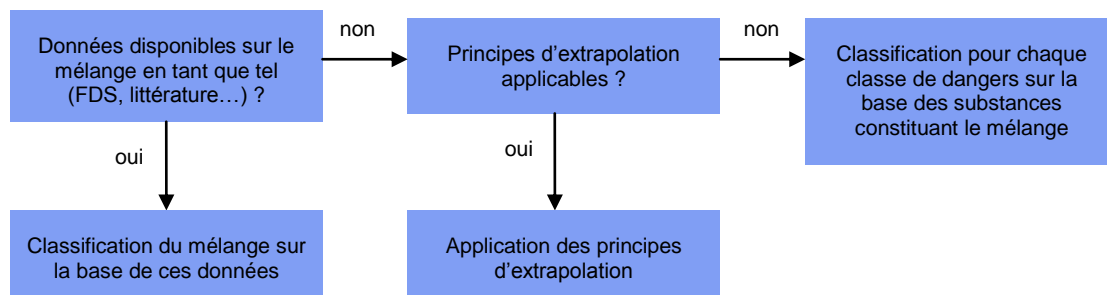


Figure 2 : Approche par étape pour la classification des mélanges

Note :

Dans la suite du document, les concentrations sont exprimées en pourcentages en poids, sauf dans le cas des mélanges gazeux, où elles sont exprimées en pourcentages en volume.

PRINCIPES D'EXTRAPOLATION

Les principes d'extrapolation sont détaillés au paragraphe 1.1.3 de l'Annexe I du règlement CLP. Ils sont tous applicables aux classes de danger relatives à la santé humaine couverts par les rubriques 4000, à savoir la toxicité aiguë et la toxicité spécifique pour les organes cible, exposition unique. Les principes d'extrapolation sont présentés dans les paragraphes suivants.

DILUTION

Si un mélange, dont la classification est connue, est dilué par une substance (diluant) appartenant à une catégorie de danger équivalente ou inférieure à celle du constituant initial le moins toxique, alors le nouveau mélange peut être classé comme équivalent au mélange initial.

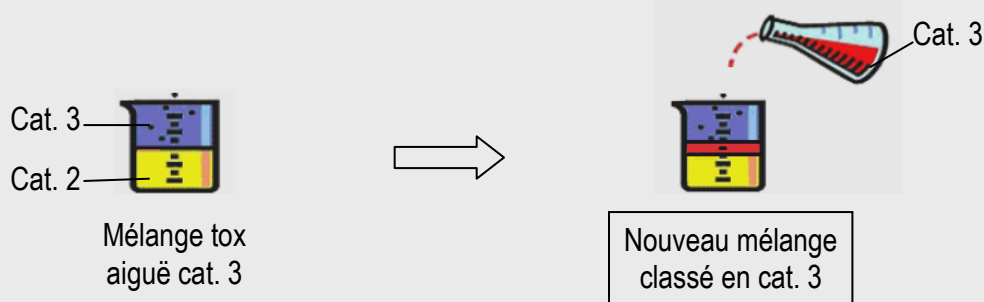
Ce principe est conservatif, puisqu'il peut conduire à surclasser le nouveau mélange.

Exemple :

Un mélange classé en toxicité aiguë catégorie 3 est constitué de deux composants :

- un composant classé en toxicité aiguë catégorie 2,
- un composant classé en toxicité aiguë catégorie 3.

Si l'on forme un nouveau mélange en ajoutant un diluant classé en toxicité aiguë catégorie 3, le nouveau mélange ainsi formé peut être classé comme le premier.



LOTS DE FABRICATION

Sans variation de composition, la toxicité pour la santé humaine des différents lots de fabrication d'un mélange provenant d'un même fournisseur peut être considérée comme identique.

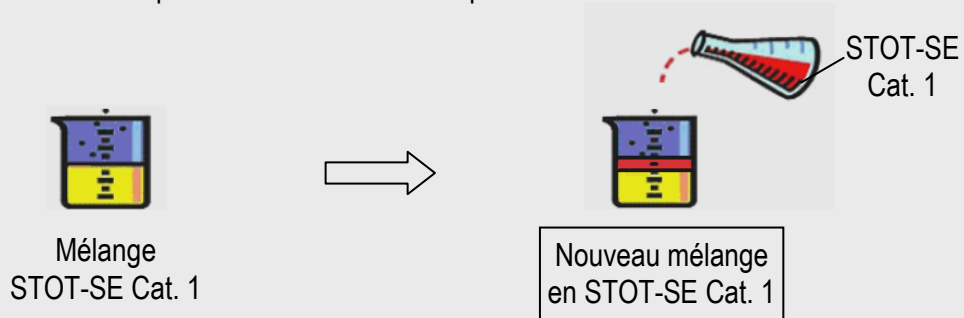
CONCENTRATION DE MELANGES TRES DANGEREUX

Si un mélange est classé dans la catégorie la plus élevée, c'est-à-dire la catégorie 1, de la classe de danger que l'on considère, et si la concentration de ses constituants également classés en catégorie 1 augmente, alors le nouveau mélange peut être classé en catégorie 1 sans réaliser d'essais.

Exemple :

Un mélange classé en toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique, catégorie 1.

Si l'on forme un nouveau mélange en ajoutant un composant classé en toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique, catégorie 1, alors le nouveau mélange ainsi formé peut être classé comme le premier.



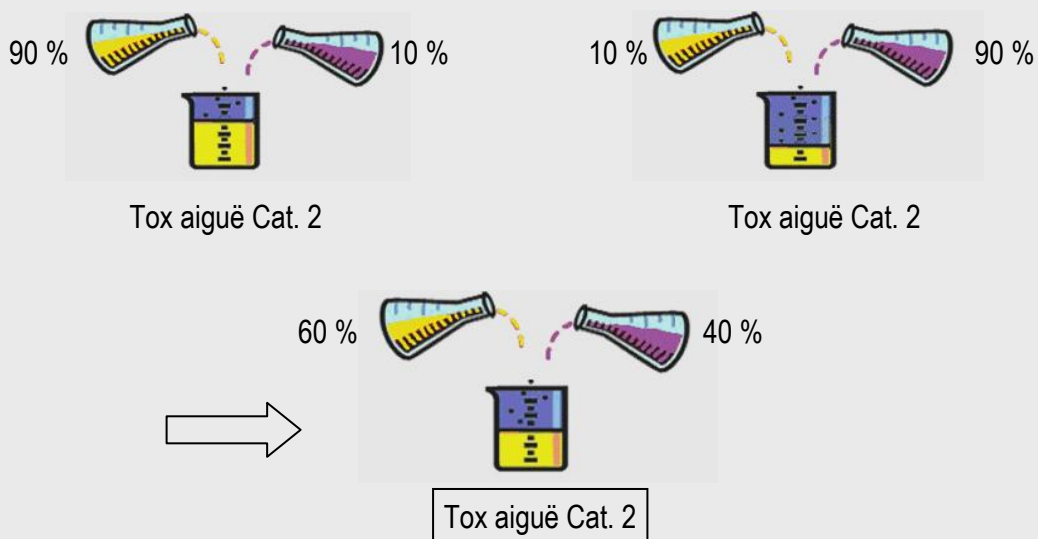
INTERPOLATION A L'INTERIEUR D'UNE MEME CATEGORIE DE TOXICITE

Si deux mélanges, composés des mêmes constituants, sont classés dans la même catégorie de toxicité, alors tout mélange composé des mêmes constituants, et de concentrations encadrées par leurs concentrations respectives dans les deux premiers mélanges, pourra également être classé dans cette même catégorie de toxicité.

Exemple :

Deux mélanges sont classés en toxicité aiguë catégorie 2. Le premier mélange est composé de 90 % de constituant A, et 10 % de constituant B. Le second mélange est composé de 10 % du constituant A, et 90 % du constituant B.

Un mélange composé de 60 % de constituant A et 40 % de constituant B sera également classé en toxicité aiguë catégorie 2.



MELANGES ESSENTIELLEMENT SIMILAIRES

Un mélange dont on remplace un des constituants par un constituant de même catégorie de toxicité, en même concentration, sera classé comme le mélange de départ. Les deux mélanges sont dits essentiellement similaires.

Exemple :

Le mélange M est classé en toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique, catégorie 2. Il est composé de 50 % du constituant A, et 50 % du constituant B. Le constituant B est classé en toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique, catégorie 2.

Le mélange M' est composé de 50 % du constituant A, et 50 % d'un constituant C, ce constituant C étant lui aussi classé en toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique, catégorie 2.

Les constituants B et C étant classés dans la même catégorie de danger, et présents en même concentration dans les mélanges M et M', ces deux mélanges sont essentiellement similaires : le mélange M' sera classé comme le mélange M en toxicité spécifique pour les organes cibles, exposition unique, catégorie 2.

Dans cet exemple, ni le mélange M, ni le mélange M' ne sont donc couverts par les rubriques 4000 de la nomenclature.



Les principes d'extrapolation présentés nécessitent des données sur des mélanges de composition proche du mélange à classer. Ces principes ne seront par conséquent pas toujours applicables. Dans le cas du principe de dilution, le résultat de la classification peut par ailleurs être conservatif et par la même, pénalisant dans une optique de détermination d'un statut Seveso.

Dans ce cas, on cherchera plutôt à classer le mélange sur la base de ses constituants. Les méthodes applicables pour chaque classe de danger sont présentées ci-après.

METHODE DE CLASSIFICATION POUR LA CLASSE DE DANGER TOXICITE SPECIFIQUE POUR LES ORGANES CIBLES, EXPOSITION UNIQUE : STOT-SE

Par toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), on entend la toxicité spécifique non létale, pour certains organes cibles, résultant d'une exposition unique à une substance ou à un mélange.

Ce concept regroupe tous les effets marquants susceptibles d'altérer le fonctionnement, qu'ils soient réversibles, irréversibles et/ou retardés et non couverts par les autres classes de danger. La toxicité spécifique pour un organe cible peut produire ses effets par toutes les voies d'exposition qui s'appliquent à l'être humain, c'est-à-dire essentiellement par voie orale, cutanée ou par inhalation.

Il existe trois catégories pour la toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique, elles sont exposées dans le tableau 3.8.1 de l'Annexe I du CLP et les critères de classification sont détaillés à la section 3.8.2 de l'Annexe I du CLP. Seule la catégorie 1 est couverte par une rubrique générique de la nomenclature des installations classées (rubrique 4150).

LIMITE DE CONCENTRATION GNERIQUE

La classification d'un mélange pour la classe de danger STOT-SE se fait sans calcul. Elle fait intervenir la notion de limite de concentration générique, ou LCG. Cette notion est définie à l'article 10 du règlement CLP.

Une limite de concentration générique est une valeur de concentration au-delà de laquelle une substance, si elle est présente en concentration supérieure à cette valeur dans un mélange, va déclencher une classification du mélange dans une catégorie de danger donnée. Les limites de concentration génériques relatives à la classe de danger STOT-SE sont explicitées dans le tableau 3.8.1 de l'Annexe I du règlement CLP.

Pour une substance STOT-SE de catégorie 1, la limite de concentration générique est de 10 %.

Cela signifie qu'un mélange contenant un constituant STOT-SE catégorie 1 en concentration supérieure à 10 % sera automatiquement classé en STOT-SE catégorie 1.

A l'inverse, un mélange ne contenant aucun constituant STOT-SE catégorie 1 en concentration supérieure à 10 % ne sera pas classé en STOT-SE catégorie 1. Il sera peut-être classé dans une catégorie inférieure, voire ne présentera pas de danger de toxicité spécifique pour les organes cibles, mais dans tous les cas ne sera pas couvert par la rubrique 4150.

NON-ADDITIVITE DES DANGERS

Pour la classe de danger STOT-SE, le concept d'additivité n'est pas applicable. Les concentrations de chaque constituant devront donc être comparées individuellement à la limite de concentration appropriée.

Exemple :

Le mélange suivant est composé de deux constituants :

Constituant	Classification	Concentration (% m/m)
A	STOT-SE Cat. 1	9
B	STOT-SE Cat. 1	9

Bien que la concentration totale de constituants classés STOT-SE cat. 1 soit supérieure à 10 %, le mélange n'est pas classé STOT-SE cat. 1. En effet, les concentrations de chaque constituant sont à comparer individuellement à la limite de concentration générique, le danger STOT-SE étant non additif. Le mélange n'est pas classé STOT-SE cat. 1, et n'est donc pas couvert par la rubrique 4150 de la nomenclature. (*)

(*) En l'occurrence, le tableau 3.8.3 de la partie 3 de l'Annexe I du règlement CLP indique que le mélange considéré sera classé en STOT-SE cat. 2, qui est une catégorie de danger générique non couverte par les rubriques 4000 de la nomenclature des installations classées.

LIMITE DE CONCENTRATION SPECIFIQUE

La notion de limite de concentration spécifique (LCS) permet d'affiner la contribution de certaines substances dangereuses à la classification d'un mélange. Une substance peut posséder une limite de concentration spécifique lorsqu'il existe des informations montrant qu'elle présente un danger, même en concentration inférieure à la limite de concentration générique de la classe de danger en question.

Si une substance possède une limite de concentration spécifique pour la classe de dangers STOT-SE, elle prévaut sur la limite de concentration générique de 10 % lors de la classification d'un mélange.

Où les trouve-t-on ?

Les limites de concentration spécifiques peuvent être fixées par les fabricants, importateurs ou utilisateurs en aval s'ils disposent de données fiables. Des limites de concentration spécifiques peuvent également avoir été fixées dans la classification harmonisée d'une substance (Annexe VI du règlement CLP).

Exemple :

Le mélange suivant est composé de deux constituants :

Constituant	Classification	Concentration (% m/m)	Remarques
A	STOT-SE Cat. 1	0,3	LCS : 0,2%
B	STOT-SE Cat. 2	9	

La classification de ce mélange pour la classe de dangers STOT-SE est : STOT-SE Cat. 1.

En effet, la substance A possède une limite de concentration spécifique de 0,2 %. Etant présente en concentration supérieure (0,3 %) dans le mélange, elle déclenche la classification du mélange en STOT-SE catégorie 1 (couvert par la rubrique 4150).

Notons que la substance B, STOT-SE cat. 2, ne contribue pas à l'éventuelle classification du mélange en STOT-SE cat. 1 et n'est donc pas prise en compte dans notre cas.

METHODE DE CLASSIFICATION POUR LA CLASSE DE DANGER TOXICITE AIGUË

La toxicité aiguë d'une substance ou d'un mélange correspond aux effets indésirables qui se manifestent après administration, par voie orale ou cutanée, d'une dose unique ou de plusieurs doses réparties sur un intervalle de temps de 24 heures, ou suite à une exposition par inhalation de 4 heures.

La classe de danger « toxicité aiguë » est différenciée en :

- toxicité par voie orale,
- toxicité par voie cutanée,
- toxicité par inhalation (avec des distinctions selon la forme physique : gaz, vapeurs ou poussières et brouillards)

Les différents termes poussières, brouillard et vapeur sont définis de la manière suivante¹² :

- **vapeur** : forme gazeuse d'une substance ou d'un mélange, libérée à partir de son état liquide ou solide.
- **poussières** : particules solides d'une substance ou d'un mélange en suspension dans un gaz (généralement l'air),
- **brouillard** : gouttelettes liquides d'une substance ou d'un mélange en suspension dans un gaz (généralement l'air),

La formation de poussières résulte généralement d'un processus mécanique. La formation de brouillard résulte en général de la condensation de vapeurs saturées ou du cisaillement physique des liquides. La dimension des particules de poussières et de brouillard va en général de moins de 1 µm à environ 100 µm.

La classification d'un mélange dans la classe de dangers toxicité aiguë doit être considérée indépendamment pour chaque voie d'exposition.

Pour la voie d'exposition inhalation, les données utilisées devront être relatives à une même forme physique.

Afin de classer un mélange dans la nomenclature, il convient de disposer a minima de sa classification pour une voie d'exposition. Si les classifications correspondant à plusieurs voies d'exposition sont disponibles, alors c'est la plus sévère qui devra être retenue.

¹² Règlement CLP, Annexe I, paragraphe 3.1.2.1.

Les essais de toxicité dans le cadre du règlement CLP sont réalisés selon des protocoles standardisés¹³, permettant d'évaluer la sensibilité de divers organismes à une substance ou un mélange. Les résultats de ces essais permettent de déterminer des paramètres caractérisant la toxicité aiguë de la substance ou du mélange. Ces paramètres peuvent être :

- **la DL₅₀** : désigne la « dose létale » d'une substance entraînant la mortalité de 50% d'un groupe d'animaux d'essai après une administration unique. Cette valeur est utilisée pour les essais de toxicité par voie orale ou voie cutanée, elle est exprimée en quantité de substance (mg/kg de poids corporel) ;
- **la CL₅₀** : désigne la « concentration létale » d'une substance entraînant la mortalité de 50% d'un groupe d'animaux d'essai, après une administration unique. Cette valeur est utilisée pour les essais par inhalation (concentration dans l'air sur 4h d'exposition), elle est exprimée sous forme de concentration.

CONSTITUANTS A PRENDRE EN COMPTE

Afin de déterminer la toxicité aiguë d'un mélange sur la base des données relatives à ses constituants, il faut tout d'abord considérer les points suivants :

- les constituants réputés ne pas avoir de toxicité aiguë seront négligés (eau, ou sucre, par exemple) ;
- les constituants pour lesquels l'essai de dose limite n'a pas montré de toxicité aiguë orale à 2000 mg/kg pourront être négligés.

Par ailleurs, ne sont à considérer que les constituants présents dans le mélange en concentrations supérieures aux valeurs seuils génériques correspondantes. Les valeurs seuils sont des concentrations minimales, en dessous desquelles un constituant n'a pas à être pris en compte dans la classification du mélange.

Où les trouve t-on ?

Les valeurs seuils génériques sont données au tableau 1.1 de l'Annexe I du règlement CLP.

Pour la classe de danger de toxicité aiguë, les valeurs seuils génériques sont les suivantes :

Classe de danger	Valeurs seuils génériques
Toxicité aiguë	0,1 % pour les catégories 1 à 3 1 % pour la catégorie 4

Tableau 1 : Valeurs seuils génériques pour la toxicité aiguë relative à la santé humaine

¹³ Règlement CLP, Article 8, renvoyant aux méthodes d'essais recensées dans le règlement européen n°440/2008 et reprenant les lignes directrices de l'OCDE.

CLASSIFICATION D'UN MELANGE

Pour déterminer la classification d'un mélange, sur la base de ses constituants, il faut déterminer son Estimation de Toxicité Aiguë (ETA). L'ETA se convertit directement en catégorie de toxicité aiguë selon le tableau 3.1.1. de l'Annexe I du règlement CLP. Ce tableau est présenté ci-après.

Voie d'exposition	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3	Catégorie 4
Orale (mg/kg de poids corporel) Voir: note a) note b)	ETA ≤ 5	5 < ETA ≤ 50	50 < ETA ≤ 300	300 < ETA ≤ 2 000
Cutanée (mg/kg de poids corporel) Voir: note a) note b)	ETA ≤ 50	50 < ETA ≤ 200	200 < ETA ≤ 1 000	1 000 < ETA ≤ 2 000
Gaz [ppmV ⁽¹⁾] Voir: note a) note b) note c)	ETA ≤ 100	100 < ETA ≤ 500	500 < ETA ≤ 2 500	2 500 < ETA ≤ 20 000
Vapeurs (mg/l) Voir: note a) note b) note c) note d)	ETA ≤ 0,5	0,5 < ETA ≤ 2,0	2,0 < ETA ≤ 10,0	10,0 < ETA ≤ 20,0
Poussières et brouillards (mg/l) Voir: note a) note b) note c)	ETA ≤ 0,05	0,05 < ETA ≤ 0,5	0,5 < ETA ≤ 1,0	1,0 < ETA ≤ 5,0

(1) La concentration des gaz est exprimée en partie par million de volume (ppmV).

Tableau 2 : Catégories de danger de toxicité aiguë et estimation de la toxicité aiguë (ETA) définissant les différentes catégories (adapté du tableau 3.1.1 de l'annexe I du CLP)

L'ETA d'un mélange se détermine sur la base des ETA de tous ses constituants à prendre en compte, selon la formule suivante :

$$ETA(\text{mélange}) = \frac{100}{\sum_i \frac{c(i)}{ETA(i)}}$$

Où :

- ETA(i) désigne l'ETA du constituant i,
- c(i) désigne la concentration du constituant i dans le mélange.

L'ETA d'un constituant est choisie de la manière suivante :

- si l'on dispose d'une CL₅₀ ou d'une DL₅₀ pour le constituant, par exemple sur la FDS de la substance, ou dans la littérature, cette valeur est prise en compte ;
- dans le cas où l'on ne dispose que de la classification en toxicité aiguë du constituant, une conversion de cette classification en valeur ponctuelle d'ETA sera réalisée selon le tableau 3.1.2 de l'Annexe I du règlement CLP, qui est présenté ci-après.

Voies d'exposition	Catégorie de classification ou intervalles de valeurs expérimentales de toxicité aiguë	Conversion en valeurs ponctuelles estimées de toxicité aiguë (voir note 1)
Orale (mg/kg poids corporel)	0 < catégorie 1 ≤ 5	0,5
	5 < catégorie 2 ≤ 50	5
	50 < catégorie 3 ≤ 300	100
	300 < catégorie 4 ≤ 2 000	500
Cutanée (mg/kg poids corporel)	0 < catégorie 1 ≤ 50	5
	50 < catégorie 2 ≤ 200	50
	200 < catégorie 3 ≤ 1 000	300
	1 000 < catégorie 4 ≤ 2 000	1 100
Gaz (ppmV)	0 < catégorie 1 ≤ 100	10
	100 < catégorie 2 ≤ 500	100
	500 < catégorie 3 ≤ 2 500	700
	2 500 < catégorie 4 ≤ 20 000	4 500
Vapeurs (mg/l)	0 < catégorie 1 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < catégorie 2 ≤ 2,0	0,5
	2,0 < catégorie 3 ≤ 10,0	3
	10,0 < catégorie 4 ≤ 20,0	11
Poussières/ brouillard (mg/l)	0 < catégorie 1 ≤ 0,05	0,005
	0,05 < catégorie 2 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < catégorie 3 ≤ 1,0	0,5
	1,0 < catégorie 4 ≤ 5,0	1,5

Note 1

Ces valeurs ont pour but de servir au calcul de l'ETA pour la classification de mélanges à partir de leurs composants et ne constituent pas des résultats d'essais.

Tableau 3 : Conversion à partir d'un intervalle de valeurs expérimentales de toxicité aiguë (ou de catégories de toxicité aiguë) en valeurs ponctuelles estimées de toxicité aiguë aux fins de la classification pour les différentes voies d'exposition (cf. tableau 3.1.2 – Annexe I du CLP)

Exemple :

Un mélange est composé des quatre substances suivantes :

	Concentration	Données d'essais	Classification en toxicité aiguë
Substance 1	4 %	DL ₅₀ = 1 480 mg/kg (orale) DL ₅₀ = 435 mg/kg (cutanée)	Cat. 4 (orale) Cat. 3 (cutanée)
Substance 2	4 %	-	Non classée.-
Substance 3	1,4 %	-	Cat. 4 (orale) Cat. 4 (cutanée)
Eau	91		

On cherche à déterminer la toxicité aiguë du mélange. Le mélange en tant que tel n'a pas fait l'objet d'essais, et aucune donnée pour un mélange similaire n'existe, rendant les principes d'extrapolation inapplicables.

Les constituants à prendre en compte pour la détermination de la toxicité aiguë du mélange sont les substances 1 et 3, dont les concentrations sont supérieures aux valeurs seuils génériques indiquées au Tableau 1.

La substance 2 n'étant pas classée en toxicité aiguë, elle n'intervient pas dans le calcul, tout comme l'eau.

Toxicité aiguë par voie d'exposition orale :

L'ETA choisie pour la substance 1 est sa valeur de DL₅₀ voie orale, soit **1 480 mg/kg**.

L'ETA choisie pour la substance 3 est estimée par conversion ponctuelle à l'aide du Tableau 3 : pour une substance classée en catégorie 4 par voie d'exposition orale, la valeur à retenir est **500 mg/kg**.

L'ETA du mélange est donc la suivante :

$$ETA (\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{4}{1480} + \frac{1,4}{500}} = 18\,173 \text{ mg/kg}$$

Reportée dans le Tableau 2, cette valeur est très nettement supérieure à 2 000 mg/kg : le mélange n'est pas classé en toxicité aiguë par voie d'exposition orale.

Toxicité aiguë par voie cutanée :

L'ETA choisie pour la substance 1 est sa valeur de DL₅₀ voie cutanée, soit **435 mg/kg**.

L'ETA choisie pour la substance 3 est estimée par conversion ponctuelle à l'aide du Tableau 3 : pour une substance classée en catégorie 4 par voie d'exposition cutanée, la valeur à retenir est **1 100 mg/kg**.

L'ETA du mélange est donc la suivante :

$$ETA (\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{4}{435} + \frac{1,4}{1100}} = 9\,553 \text{ mg/kg}$$

Reportée dans le Tableau 2, cette valeur est très nettement supérieure à 2 000 mg/kg : le mélange n'est pas classé en toxicité aiguë par voie d'exposition cutanée.

Exemple :

On considère le mélange liquide composé des constituants suivants :

	Concentration	DL ₅₀ /CL ₅₀ disponible (FDS) pour la voie inhalation	Classification en tox aiguë par voie inhalation
Substance 1	6 %	-	Catégorie 4
Substance 2	11 %	0,6 (brouillard)	Catégorie 3
Substance 3	10 %	6 (poussières)	Non classée
Substance 4	40 %	11 (vapeurs)	Catégorie 4
Eau	33 %	-	-

On cherche à déterminer la toxicité aiguë par voie d'exposition inhalation du mélange. Le mélange en tant que tel n'a pas fait l'objet d'essais, et aucune donnée pour un mélange similaire n'existe, rendant les principes d'extrapolation inapplicables. Le mélange étant liquide, on considère que l'exposition par voie inhalation sera faite sous forme brouillard.

Les constituants à prendre en compte pour la détermination de la toxicité aiguë du mélange sont :

- La substance 1,
- La substance 2,
- La substance 4.

Les concentrations de ces substances sont bien supérieures aux valeurs seuil génériques indiquées au Tableau 1.

En revanche, la substance 3, tout comme l'eau, n'est pas classée en toxicité aiguë et ne sera donc pas prise en compte dans le calcul.

L'ETA choisie pour la substance 1 est déterminée sur la base du Tableau 3 de conversion ponctuelle : pour une substance de toxicité aiguë catégorie 4 par voie d'exposition inhalation, forme brouillard, la valeur à retenir est de **1,5 mg/L**.

L'ETA choisie pour la substance 2 est sa valeur de CL₅₀, qui a bien été déterminée par exposition sous la forme physique brouillard. On retiendra donc la valeur de **0,6 mg/L**.

L'ETA choisie pour la substance 4 ne peut être sa CL₅₀, puisque celle-ci a été déterminée par exposition sous forme vapeur, et que l'on considère ici une exposition sous forme de brouillard. On détermine donc son ETA sur la base d'une conversion ponctuelle en utilisant à nouveau le Tableau 3. La substance 4 est de catégorie 4 de toxicité aiguë par voie inhalation, le tableau nous indique que l'ETA à retenir pour la forme brouillard est de **1,5 mg/L**, tout comme la substance 1.

L'ETA du mélange est donc la suivante :

$$ETA (\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{6}{1,5} + \frac{11}{0,6} + \frac{40}{1,5}} = 2,04 \text{ mg/L}$$

Cette valeur d'ETA reportée dans le Tableau 2 nous indique que le mélange est classé en toxicité aiguë catégorie 4 par voie inhalation, cette catégorie de dangers étant non couverte par une rubrique 4000 de la nomenclature des installations classées.

CLASSIFICATION DES MELANGES POUR LES CLASSES DE DANGER RELATIVES A L'ENVIRONNEMENT

Les critères de classification applicables aux substances pour les classes de danger relatives à l'environnement sont décrits dans la partie 4 de l'Annexe I du règlement CLP. Pour les mélanges, bien que des résultats d'essais doivent être utilisés s'ils sont disponibles, il est demandé de privilégier l'application de principes d'extrapolation ou de règles de calcul, qui sont décrites dans la suite de cette partie.

Les essais de toxicité dans le cadre du règlement CLP sont réalisés selon des protocoles standardisés¹⁴, permettant d'évaluer la sensibilité de divers organismes à une substance ou un mélange. Les paramètres **DL₅₀** et **CL₅₀** caractérisant une toxicité aiguë ont déjà été présentés dans ce document. Pour caractériser une toxicité aiguë ou chronique sur l'environnement aquatique, on peut également être amené à utiliser les paramètres suivants :

- **la CE_x** (Concentration effective x%) : elle correspond à la concentration d'exposition à la substance ou au mélange qui provoque un effet chez x % de la population. Si l'effet observé est la mortalité à 50 %, on parle de concentration létale 50 % (CL₅₀). La notion de CE₅₀ est par exemple utilisée pour décrire une inhibition de croissance chez les algues. La CE₅₀ caractérise une toxicité aiguë ;
- **la NOEC¹⁵** (No Observed Effect Concentration) : il s'agit de la concentration maximale testée à laquelle, dans une étude, aucun effet statistiquement significatif n'est observé dans la population exposée à la substance ou un mélange. La NOEC caractérise une toxicité chronique.

Le logigramme de la Figure 2 (rappelé ci-dessous) est également applicable pour la classification du mélange dans une classe de danger relative à l'environnement aquatique. Ainsi, en fonction des informations disponibles, la classification du mélange pourra être établie selon l'une des approches suivantes :

1. Classification **utilisant des données sur le mélange en tant que tel**, disponibles par exemple dans une Fiche de Données de Sécurité (FDS) ou dans la littérature : on appliquera alors les critères également applicables aux substances et explicités dans la partie 4 de l'Annexe I du règlement CLP ;

¹⁴ Règlement CLP, Article 8, renvoyant aux méthodes d'essais recensées dans le règlement européen n°440/2008 et reprenant les lignes directrices de l'OCDE.

¹⁵ CSEO (Concentration Sans Effet Observé) pour l'acronyme français.

2. Classification basée sur l'application des **principes d'extrapolation** qui utilisent les données d'essais sur des mélanges similaires testés et sur leurs constituants ;
3. Classification **basée sur le calcul ou les seuils de concentration**, en utilisant les données sur les composants du mélange.

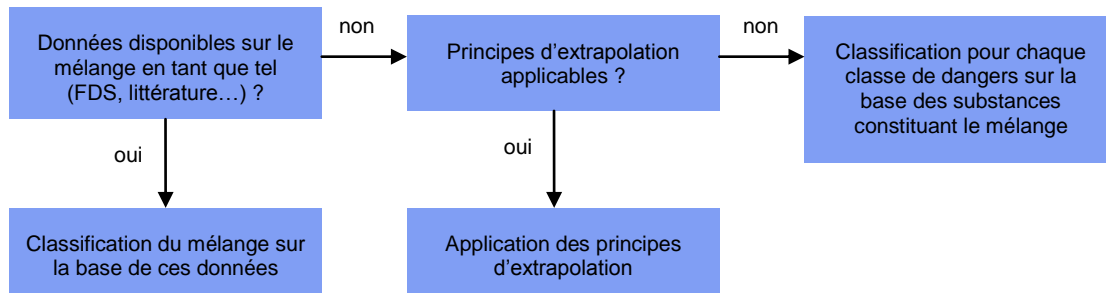


Figure 3 : Approche par étape pour la classification des mélanges

PRINCIPES D'EXTRAPOLATION

Les principes d'extrapolation sont détaillés au paragraphe 1.1.3 de l'Annexe I du règlement CLP. Ils ont déjà été décrits dans ce document et sont également applicables aux classes de danger relatives à l'environnement aquatique.

Pour rappel, ces principes sont les suivants :

- Principe de dilution,
- Cas des lots de fabrication,
- Principe de concentration de mélanges très dangereux,
- Principe d'extrapolation à l'intérieur d'une même catégorie de toxicité,
- Principe des mélanges essentiellement similaires.

NOTION DE FACTEUR M

La notion de facteur M (pour facteur multiplicatif) est utilisée pour affiner la dangerosité d'une substance toxique pour l'environnement, aiguë et/ou chronique, catégorie 1.

Ce facteur M permet de donner à certaines substances un poids plus important dans la détermination de la toxicité pour l'environnement aquatique d'un mélange dans lequel elles seraient présentes. Le facteur M est spécifique à une substance.

Où les trouve t-on ?

Les facteurs M sont établis par les fabricants, importateurs ou utilisateurs en aval. Pour les substances faisant l'objet d'une classification harmonisée, un facteur M peut être indiqué à l'Annexe VI du règlement CLP.

Un facteur M se détermine sur la base de résultats d'essais de toxicité (C(E)L₅₀ ou NOEC) et de dégradabilité de la substance, comme indiqué dans le tableau 4.3.1 de l'Annexe I du règlement CLP, repris ci-dessous :

Toxicité aiguë	Facteur M	Toxicité chronique	Facteur M	
Valeur C(E)L ₅₀ (mg/L)		Valeur NOEC (mg/L)	Constituants NRD (*)	Constituants RD (**)
$0,1 < C(E)L_{50} \leq 1$	1	$0,01 < NOEC \leq 0,1$	1	-
$0,01 < C(E)L_{50} \leq 0,1$	10	$0,001 < NOEC \leq 0,01$	10	1
$0,001 < C(E)L_{50} \leq 0,01$	100	$0,0001 < NOEC \leq 0,001$	100	10
$0,0001 < C(E)L_{50} \leq 0,001$	1 000	$0,00001 < NOEC \leq 0,0001$	1 000	100
$0,00001 < C(E)L_{50} \leq 0,0001$	10 000	$0,000001 < NOEC \leq 0,00001$	10 000	1 000
(la série se poursuit au rythme d'un facteur 10 par intervalle)		(la série se poursuit au rythme d'un facteur 10 par intervalle)		
(*) Non Rapidement Dégradable				
(**) Rapidement Dégradable				

Tableau 4 : Facteurs de multiplication pour les constituants hautement toxiques des mélanges (cf. tableau 4.1.3 de l'Annexe I de CLP).

CONSTITUANTS A PRENDRE EN COMPTE

Pour les classes de danger relatives à l'environnement aquatique, il existe des valeurs seuils génériques. Pour rappel, les valeurs seuils génériques sont des concentrations minimales en dessous desquelles une substance n'est à prendre en compte pour la détermination de la toxicité d'un mélange dans lequel elle est présente.

Où les trouve t-on ?

Les valeurs seuils génériques sont données au tableau 1.1 de l'Annexe I du règlement CLP.

Pour la toxicité relative à l'environnement aquatique, les valeurs seuils génériques sont pondérées par le facteur M de chaque substance, pour les substances de catégorie 1. Les valeurs seuils génériques sont les suivantes :

Classe de danger	Valeurs seuils génériques
Toxicité aiguë pour l'environnement aquatique	(0,1 / M) % pour la catégorie 1
Toxicité chronique pour l'environnement aquatique	(0,1 / M) % pour la catégorie 1 1 % pour les catégories 2 à 4

Tableau 5 : Valeurs seuils génériques pour la toxicité relative à l'environnement aquatique

Exemple :

Soit une substance A, classée en toxicité aiguë pour l'environnement aquatique en catégorie 1, avec un facteur $M = 10$.

Cette substance est présente dans un mélange à une concentration de 0,02 %. D'après le Tableau 5 : Valeurs seuils génériques pour la toxicité relative à l'environnement aquatique, la valeur seuil générique à considérer est donc : $0,1/10$ soit 0,01 %.

La substance A devra donc être prise en compte pour la détermination de la toxicité aiguë du mélange pour l'environnement aquatique.

Soit une substance B classée en toxicité chronique pour l'environnement aquatique catégorie 2.

Cette substance est présente dans un mélange à concentration de 0,5 %. D'après le Tableau 5 la valeur seuil générique à considérer est de 1 %.

La substance B ne devra donc pas être prise en compte pour la détermination de la toxicité chronique du mélange pour l'environnement aquatique.

METHODE DE LA SOMME

La méthode de la somme est une méthode de classification directe d'un mélange, en sommant les concentrations de ses constituants, par catégorie de danger. Elle est décrite au tableau 4.1.2 de l'Annexe I du règlement CLP.

Si la somme des concentrations calculée par cette méthode est supérieure à 25 %, alors on obtient directement la classification du mélange.

Pour déterminer si le mélange relève d'une classe de danger pour l'environnement visée par la nomenclature, les sommes à calculer sont les suivantes :

Pour la toxicité aiguë pour l'environnement aquatique :

Le mélange est catégorie 1 si et seulement si :

$$\sum c_i(\text{cat.1}) \times M_i \geq 25 \%$$

Pour la toxicité chronique pour l'environnement aquatique :

Le mélange est catégorie 1 si et seulement si :

$$\sum c_i(\text{cat.1}) \times M_i \geq 25 \%$$

Le mélange est catégorie 2 si et seulement s'il n'est pas catégorie 1 et que :

$$\sum c_i(\text{cat.1}) \times M_i \times 10 + \sum c_j(\text{cat.2}) \geq 25 \%$$

Où :

- $c_i(\text{cat.1})$ désigne la concentration du composant i classé catégorie 1 en toxicité respectivement aiguë ou chronique pour l'environnement aquatique,
- M_i désigne le facteur M du constituant i ,
- $C_j(\text{cat.2})$ désigne la concentration du constituant j classé catégorie 2 en toxicité chronique pour l'environnement aquatique.

La méthode de la somme est très simple d'utilisation, mais nécessite la connaissance de la classification de tous les constituants du mélange.

Dans le cas où la classification de certains composants n'est pas connue, il est possible d'utiliser la formule d'additivité, en revenant aux données éventuellement disponibles. Cette formule est décrite dans la suite du document.

Exemple :

On considère le mélange constitué des 5 substances suivantes :

	Concentration (%)	Classification en toxicité aiguë pour l'environnement aquatique	Classification en toxicité chronique pour l'environnement aquatique
Substance A	1	cat. 1 – M = 10	cat.1 – M = 10
Substance B	3	cat. 1 – M = 1	cat.2
Substance C	10	non classée	cat.2
Substance D	10	non classée	non classée
Substance E	76	non classée	non classée

On cherche à déterminer la toxicité aiguë et la toxicité chronique du mélange pour l'environnement aquatique. Aucune donnée d'essai n'est disponible pour le mélange en tant que tel, et aucune donnée n'est disponible sur un mélange similaire, rendant les principes d'extrapolation inapplicables.

Toxicité aiguë pour l'environnement aquatique :

Les constituants à prendre en compte pour la détermination de la toxicité aiguë du mélange sont les substances A et B, dont les concentrations sont bien supérieures aux valeurs seuils génériques indiquées au Tableau 5. Les substances C, D et E ne sont pas classées pour la toxicité aiguë.

La substance A est de concentration 1 % et a un facteur M de 10, la substance B est de concentration 3 % et a un facteur M de 1, la somme à calculer est donc la suivante :

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

Le mélange n'est donc pas classé en toxicité aiguë pour l'environnement aquatique.

Toxicité chronique pour l'environnement aquatique :

Les constituants à prendre en compte pour la détermination de la toxicité chronique du mélange sont les substances A, B et C, dont les concentrations sont bien supérieures aux valeurs seuils génériques indiquées au Tableau 5. Les substances D et E ne sont pas classées pour la toxicité chronique.

Le seul constituant de catégorie 1 est la substance A, qui possède un facteur M de 10.

La somme à calculer est la suivante :

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

Le mélange n'est donc pas classé en catégorie 1.

Deux constituants du mélange sont par ailleurs classés en catégorie 2, il s'agit des substances B et C, de concentrations respectives 3 % et 10 %.

La somme à calculer est alors la suivante :

$$[(1 \% \times 10) \times 10] + 3 \% + 10 \% = 113 \% > 25 \%$$

Le mélange est donc classé en toxicité chronique pour l'environnement aquatique, catégorie 2. Cette catégorie de danger est couverte par la rubrique générique 4511 de la nomenclature des installations classées.

FORMULE D'ADDITIVITE POUR LA TOXICITE AIGUË

Pour déterminer la toxicité aiguë pour l'environnement aquatique d'un mélange, il faut déterminer sa CL_{50} équivalente, ou sa CE_{50} équivalente, pour chacun des

Qu'entend-on par niveau trophique ?

La toxicité aiguë pour l'environnement aquatique d'une substance ou d'un mélange est évaluée en testant 3 niveaux trophiques, afin de représenter 3 maillons d'une chaîne alimentaire et ainsi de prendre en compte les différentes sensibilités des espèces assurant le fonctionnement d'un écosystème aquatique :

- Le niveau trophique des producteurs primaires, par exemple les micro-algues,
- Le niveau trophique des consommateurs primaires, par exemple les micro-crustacés (daphnies),
- Le niveau trophique des consommateurs secondaires, par exemple les poissons.

Pour chacun de ces niveaux, on détermine la CL_{50} (CE_{50} pour les algues, l'effet observé n'étant pas la létalité mais plutôt l'inhibition de croissance) de la substance ou du mélange. C'est la plus faible des valeurs ainsi déterminée que l'on comparera aux seuils de classification.

niveaux trophiques considérés. La valeur la plus faible entre les trois niveaux trophiques permet ensuite de définir la catégorie de danger du mélange.

On déduit ainsi de la CL_{50} ou CE_{50} obtenue la classification du mélange :

- si la $C(E)L_{50}$ est ≤ 1 mg/L \rightarrow le mélange est de toxicité aiguë catégorie 1 ;
- Si la $C(E)L_{50}$ est > 1 mg/L \rightarrow le mélange est non classé en toxicité aiguë.

La $C(E)L_{50}$ du mélange se détermine sur la base des $C(E)L_{50}$ de tous les constituants à prendre en compte, selon la formule suivante :

$$C(E)L_{50} (\text{mélange}) = \frac{\sum c(i)}{\sum_i \frac{c(i)}{C(E)L_{50}(i)}}$$

Où :

- $C(E)L_{50}(i)$ désigne la $C(E)L_{50}$ du constituant i ,
- $c(i)$ désigne la concentration du constituant i dans le mélange.

Si des données ne sont pas disponibles pour tous les niveaux trophiques, la donnée la plus faible pour chaque constituant peut être considérée, de manière conservative.

FORMULE D'ADDITIVITE POUR LA TOXICITE CHRONIQUE

Pour déterminer la toxicité chronique pour l'environnement aquatique d'un mélange, il faut déterminer sa NOEC équivalente, pour chacun des niveaux trophiques considérés. La valeur la plus faible entre les trois niveaux trophiques permet ensuite de définir la catégorie de danger du mélange.

On déduit ainsi de la NOEC équivalente obtenue la classification du mélange :

- si l'EqNOEC est $\leq 0,01$ mg/L \rightarrow le mélange est de toxicité chronique catégorie 1 ;
- Si $0,01 \leq \text{EqNOEC} < 0,1$ mg/L \rightarrow le mélange est de toxicité chronique catégorie 2 ;
- Si l'EqNOEC est $> 0,1$ mg/L \rightarrow le mélange est moins dangereux, c'est-à-dire qu'il est potentiellement catégorie 3 ou 4, ou bien non toxique chronique pour l'environnement aquatique. Dans tous ces cas de figure, le mélange n'est pas couvert par une rubrique générique de la nomenclature des installations classées.

L'équivalent NOEC du mélange se détermine sur la base des NOEC de tous les constituants à prendre en compte. La dégradabilité d'une substance jouant un rôle important dans la détermination d'une toxicité chronique, on distinguera dans la formule d'additivité les constituants rapidement dégradables des constituants non-rapidement dégradables, en attribuant à la NOEC de ces derniers un facteur multiplicateur de 0,1. La formule est la suivante :

$$\text{EqNOEC (mélange)} = \frac{\sum c(i) + \sum c(j)}{\sum_i \frac{c(i)}{\text{NOEC}(i)} + \sum_j \frac{c(j)}{0,1 \times \text{NOEC}(j)}}$$

Où :

- NOEC(i) désigne la NOEC du constituant i, rapidement dégradable,
- c(i) désigne la concentration du constituant i, rapidement dégradable, dans le mélange,
- NOEC(j) désigne la NOEC du constituant j, non rapidement dégradable,
- c(j) désigne la concentration du constituant j, non rapidement dégradable, dans le mélange.

Si des données ne sont pas disponibles pour tous les niveaux trophiques, la donnée la plus faible pour chaque constituant peut être considérée, de manière conservative.

Exemple :

On considère le mélange constitué des 4 substances suivantes :

	Concentration (%)	Classification en toxicité aiguë pour l'environnement aquatique	Classification en toxicité chronique pour l'environnement aquatique
Substance 1	20	<i>inconnue</i>	<i>inconnue</i>
Substance 2	10	<i>inconnue</i>	<i>inconnue</i>
Substance 3	50	<i>inconnue</i>	<i>inconnue</i>
Substance 4	20	non classée	Cat. 1 – facteur M inconnu

On cherche à déterminer la toxicité aiguë et la toxicité chronique du mélange pour l'environnement aquatique. Aucune donnée d'essai n'est disponible pour le mélange en tant que tel, et aucune donnée n'est disponible sur un mélange similaire, rendant les principes d'extrapolation inapplicables.

On dispose en revanche de données d'essai pour les substances 1 et 2. Ces données sont les suivantes :

Substance 1	Toxicité aquatique aiguë	Toxicité aquatique chronique
Poisson (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	<i>Pas de données</i>	0,07 mg/L (NOEC 28 j)
Crustacés (<i>Daphnia magna</i>)	0,55 mg/L (CL ₅₀ 48 h)	0,09 mg/L (NOEC 21 j)
Algues (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)	0,37 mg/L (CE _{r50} 72 h)	0,13 mg/L (NOEC 72 h)

Substance 2	Toxicité aquatique aiguë	Toxicité aquatique chronique
Poisson (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0,3 mg/L (CL ₅₀ 96 h)	1,3 mg/L (NOEC 28 j)
Crustacés (<i>Daphnia magna</i>)	<i>Pas de données</i>	1,4 mg/L (NOEC 21 j)
Algues (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)	1,37 mg/L (CE _{r50} 72 h)	0,53 mg/L (NOEC 72 h)

La composition du mélange n'est donc connue qu'à 30 % (substance 4). La méthode de la somme n'est pas directement utilisable. On va donc utiliser la formule d'additivité pour déterminer la classification d'autres fractions du mélange.

On peut ici utiliser cette formule pour déterminer la classification des substances 1 et 2, séparément, ou bien directement pour déterminer la classification de la fraction du mélange qui est elle-même un mélange des substances 1 et 2.

Toxicité aiguë pour l'environnement aquatique :

Les règles exposées pour la formule d'additivité nous indiquent que :

- Avec une C(E)L₅₀ la plus faible de 0,37 mg/L, la substance 1 est classée en tox aiguë pour l'environnement aquatique catégorie 1, avec un facteur M de 1 (Tableau 4).
- Avec une C(E)L₅₀ la plus faible de 0,3 mg/L, la substance 2 est classée en tox aiguë pour l'environnement aquatique catégorie 1, avec un facteur M de 1 (Tableau 4).

L'application directe de la formule d'additivité au mélange constitué des substances 1 et 2 nous conduisait au résultat suivant :

$$C(E)L(1\&2) = \frac{20 + 10}{\frac{20}{0,37} + \frac{10}{0,3}} = 0,34 \text{ mg/L}$$

Soit une catégorie 1, avec un facteur M de 1, pour la fraction de mélange constituée des substances 1 et 2.

La méthode de la somme nous indique dans tous les cas que 30 % du mélange au moins étant de catégorie 1 de toxicité aiguë pour l'environnement aquatique, le mélange est classé en toxicité aiguë pour l'environnement aquatique catégorie 1, ce danger étant couvert par la rubrique générique 4510 de la nomenclature des installations classées.

Toxicité chronique pour l'environnement aquatique :

Sans information sur la dégradabilité des substances, les substances 1 et 2 sont considérées non-rapidement dégradables. Les règles exposées pour la formule d'additivité nous indiquent que :

- Avec une NOEC la plus faible de 0,07 mg/L, l'équivalent NOEC de la substance 1 est de 0,007 et elle est donc classée en tox chronique pour l'environnement aquatique catégorie 1, avec un facteur M de 1 (Tableau 4),
- Avec une NOEC la plus faible de 0,53 mg/L, l'équivalent NOEC de la substance 2 est de 0,053, elle est donc classée en tox chronique pour l'environnement aquatique catégorie 2.

Avec au moins 40 % de constituants (substances 1 et 4) de catégorie 1, la méthode de la somme nous indique que le mélange est classé en toxicité chronique pour l'environnement aquatique, catégorie 1, ce danger étant couvert par la rubrique générique 4510 de la nomenclature des installations classées.

EXEMPLE DE CLASSIFICATION D'UN MELANGE

Un mélange est constitué des 3 substances suivantes, dont aucune n'est une substance nommément désignée :

Constituant	Classification CLP	Concentration (%m ¹)	Données d'essai
Substance A	Toxicité aiguë par voie orale, catégorie 3 STOT SE, catégorie 2 Toxicité chronique pour l'environnement aquatique, catégorie 2	31	Pas de donnée
Substance B	Toxicité aiguë par voie orale, catégorie 2 Toxicité aiguë par inhalation, catégorie 2 Toxicité aiguë pour l'environnement aquatique, catégorie 1 – M = 10	60	DL ₅₀ (orale) = 30 mg/kg CL ₅₀ (poussières) = 0,4 mg/L
Substance C	Toxicité chronique l'environnement aquatique, catégorie 3 Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément	9	Pas de donnée

¹ : pourcentage massique

Il n'existe pas de données d'essais sur le mélange en tant que tel. Il n'existe pas non plus de données relatives à des mélanges similaires : les principes d'extrapolation ne sont donc pas applicables.

Pour effectuer la classification de mélange, il sera nécessaire d'examiner chaque classe de danger concernée, l'une après l'autre.

Pour statuer sur le danger physique du mélange, potentiellement généré par la substance C, l'essai N5 décrit dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses devra être réalisé.

TOXICITE AIGUË POUR LA SANTE HUMAINE

TOXICITE AIGUË PAR VOIE D'EXPOSITION ORALE

Constituants à prendre en compte :

D'après les informations sur les constituants du mélange à disposition, les substances A et B présentent une toxicité aiguë par voie orale.

La première étape est de vérifier, parmi les substances présentant une toxicité aiguë par voie orale, quelles sont les substances à prendre en compte, en comparant leurs concentrations dans le mélange aux valeurs seuils génériques du Tableau 1. Ce tableau indique que les substances A et B doivent toutes deux être prises en considération dans la classification du mélange car leurs concentrations sont supérieures à la valeur seuil générique pour les catégories 2 et 3 (0,1 %).

Règle de calcul :

On cherche ensuite à déterminer l'ETA du mélange, en appliquant la règle de calcul.

Pour la substance A, on ne dispose pas de donnée de DL₅₀ : l'ETA est choisie sur la base du Tableau 3 par conversion ponctuelle. Ce tableau indique que pour une substance de toxicité aiguë par voie orale catégorie 3, l'ETA à retenir est 100 mg/kg.

Pour la substance B, on dispose d'une valeur de DL₅₀, c'est donc cette valeur qui sera retenue pour l'ETA, soit 30 mg/kg.

L'ETA du mélange s'exprime donc de la façon suivante :

$$ETA (\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{31}{100} + \frac{60}{30}} = 43,3 \text{ mg/kg}$$

Cette valeur reportée au Tableau 2 nous indique que le mélange est classé en toxicité aiguë par voie orale, catégorie 2.

TOXICITE AIGUË PAR VOIE D'EXPOSITION INHALATION

Constituants à prendre en compte :

D'après les informations disponibles, seule la substance B présente une toxicité aiguë par inhalation.

La première étape est de comparer, pour la substance B, sa concentration dans le mélange aux valeurs seuils génériques du Tableau 1. Ce tableau indique que la substance B doit bien être prise en considération dans la classification du mélange car sa concentration est supérieure à la valeur seuil générique pour la toxicité aiguë catégorie 2 (0,1 %).

Règle de calcul :

On cherche ensuite à déterminer l'ETA du mélange, en appliquant la règle de calcul.

Pour la substance B, on dispose d'une valeur de CL₅₀, c'est donc cette valeur qui sera retenue pour l'ETA, soit 0,4 mg/L.

L'ETA du mélange s'exprime donc de la façon suivante :

$$ETA(\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{60}{0,4}} = 0,67 \text{ mg/L}$$

Cette valeur reportée au Tableau 2 nous indique que le mélange est classé en toxicité aiguë par voie inhalation, catégorie 3.

TOXICITE SPECIFIQUE POUR CERTAINS ORGANES CIBLES, EXPOSITION UNIQUE (STOT-SE)

Constituants à prendre en compte :

En ce qui concerne le danger STOT-SE, seule la substance A est classée, en catégorie 2.

Aucune substance n'étant classée STOT-SE catégorie 1, le mélange n'est pas classé en STOT-SE catégorie 1.

TOXICITE POUR L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

TOXICITE AIGUË POUR L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

Constituants à prendre en compte :

Ici encore on doit d'abord procéder à la comparaison des concentrations des substances classées pour leur toxicité aiguë pour le milieu aquatique aux valeurs seuils génériques du Tableau 5. Dans ce mélange, la seule substance classée pour sa toxicité aiguë pour le milieu aquatique est la substance B et elle doit être prise en compte dans la classification du mélange puisqu'elle y est présente à 60%, donc supérieure à la valeur seuil générique de $0,1/10 = 0,01\%$.

Méthode de la somme :

La méthode de la somme peut être employée : la substance B étant de toxicité aiguë catégorie 1, et présente en concentration supérieure à 60 % dans le mélange, le mélange est classé en toxicité aiguë catégorie 1.

La somme obtenue est la suivante :

$$60 \% \times 10 = 600 \% \geq 25 \%$$

Le mélange est classé en toxicité aiguë pour l'environnement aquatique, catégorie 1.

TOXICITE CHRONIQUE POUR L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

Constituants à prendre en compte :

La classification doit de nouveau être effectuée sur la base des constituants du mélange et l'on procède à la comparaison des concentrations des substances classées comme toxiques chroniques pour le milieu aquatique aux valeurs seuils génériques du Tableau 5. Dans ce mélange, les substances A et C sont concernées et elles doivent être prises en compte dans la classification du mélange puisqu'elles sont respectivement présentes à 31 et 9% dans le mélange.

Méthode de la somme :

Aucune substance n'étant classée en catégorie 1, la première somme vaut 0, le mélange n'est pas classé en catégorie 1.

Pour la catégorie 2, seule, la substance A intervient dans la somme. La somme ainsi obtenue est la suivante :

$$31 \% \geq 25 \%$$

Le mélange est donc classé en toxicité chronique pour l'environnement aquatique, catégorie 2.

SYNTHESE

Sans préjuger de la classification du mélange pour les dangers physiques, et sans préjuger de la classification du mélange pour des dangers génériques non couverts par la nomenclature, le mélange étudié est ici classé en :

- toxicité aiguë par voie orale, catégorie 2,
- toxicité aiguë par voie inhalation, catégorie 3,
- toxicité aiguë pour l'environnement aquatique, catégorie 1,
- toxicité chronique pour l'environnement aquatique, catégorie 2.

Cette classification sera alors la donnée d'entrée pour la détermination du régime ICPE et du statut Seveso d'un établissement à l'intérieur duquel le mélange est susceptible d'être présent, selon les règles exposées dans le guide « Application de la classification des substances et mélanges dangereux à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » de Juin 2014, ou toute version ultérieure.

TRAITEMENT DES MELANGES CONTENANT DES SUBSTANCES NOMMEMENT DESIGNEES

Une substance nommément désignée est une substance dangereuse qui est traitée de façon particulière dans la directive Seveso. Cette substance se voit attribuer des seuils haut et bas spécifiques, différents (plus bas, ou au contraire plus élevés) de ceux des rubriques génériques dont relèvent les dangers présentés par la substance nommément désignée.

Les substances nommément désignées et les seuils Seveso associés sont listés dans la Partie 2 de l'Annexe I de la directive Seveso. Les substances nommément désignées sont regroupées dans la nomenclature des installations classées, dans les rubriques numérotées 4701 à 4799.

Chaque substance nommément désignée possède des propriétés de dangers, chacune pouvant être représentée par une mention de danger Hxxx, associée le cas échéant à une catégorie. Certaines de ces propriétés constituent des dangers entrant dans le champ de la directive Seveso, parce qu'elles sont visées par des entrées génériques de la directive (rubriques 41xx à 46xx de la nomenclature française), ou bien parce qu'il s'agit spécifiquement de dangers pour lesquels le législateur européen a choisi d'accorder à la substance un traitement particulier. Par facilité de langage, on parlera dans la suite de ce chapitre de dangers Seveso pour désigner ces propriétés.

Un mélange contenant une substance nommément désignée peut potentiellement présenter des propriétés de dangers, Seveso ou non. Ces dangers peuvent être indiqués sur la FDS du mélange, s'il en possède une, ou déterminés selon les règles exposées dans les chapitres précédents de ce guide.

Le classement d'une substance nommément désignée étant par définition spécifique, s'applique-t-il de facto à un mélange la contenant, quelle que soit la concentration de la substance nommément désignée dans le mélange ?

Ce chapitre répond à cette question, en clarifiant les règles encadrant le classement d'un mélange contenant une substance nommément désignée.

PRINCIPE GENERAL

Afin de respecter l'esprit qui a conduit à l'élaboration de l'Annexe I de la directive Seveso, il est considéré que dans certaines conditions, les raisons ayant conduit à appliquer un traitement spécifique aux substances nommément désignées restent valables pour un mélange les contenant : pour l'application des règles de classement dans la nomenclature, un tel mélange se verra alors appliquer le même traitement que la substance nommément désignée pure.

De plus, des rubriques de la nomenclature visent explicitement certains mélanges, dont le classement est alors automatique (comme par exemple la rubrique 4733 relative à certains cancérogènes, ou la rubrique 4741 relative aux mélanges d'hypochlorite de sodium).

Plusieurs configurations peuvent se présenter :

- la substance nommément désignée n'est pas présente dans le mélange en quantité suffisante pour qu'elle influe de manière significative sur les propriétés du mélange : dans ce cas, le mélange doit être traité de manière générique (selon les règles exposées dans les chapitres précédents),
- la substance nommément désignée est présente dans le mélange en quantité telle qu'elle influe de manière significative sur les propriétés du mélange, et :
 - o le mélange ne présente pas de danger Seveso supplémentaire (nouvelle classe de danger) ou de danger aggravé (catégorie plus sévère pour une classe déjà existante) par rapport à la substance nommément désignée : le mélange peut être traité comme la substance nommément désignée,
 - o le mélange présente un danger Seveso **supplémentaire** (nouvelle classe de danger) ou un **danger aggravé** (catégorie plus sévère) par rapport à la substance nommément désignée : le mélange doit alors être traité de la façon la plus contraignante entre le classement dans une rubrique générique ou le classement dans la rubrique de la substance nommément désignée.

On considère que la substance nommément désignée influe de manière significative sur les propriétés du mélange lorsque, à concentration identique, une dilution de cette substance présente au moins un danger Seveso équivalent ou de catégorie plus sévère que les dangers présentés par la substance nommément désignée pure. Les dangers présentés par une telle dilution peuvent être déterminés selon les règles présentées dans ce guide. Le seuil de concentration à partir duquel l'influence de la substance nommément désignée est significative sera nommé seuil S dans la suite de ce chapitre.

Le logigramme ci-dessous présente ces différentes étapes, détaillées dans les pages suivantes.

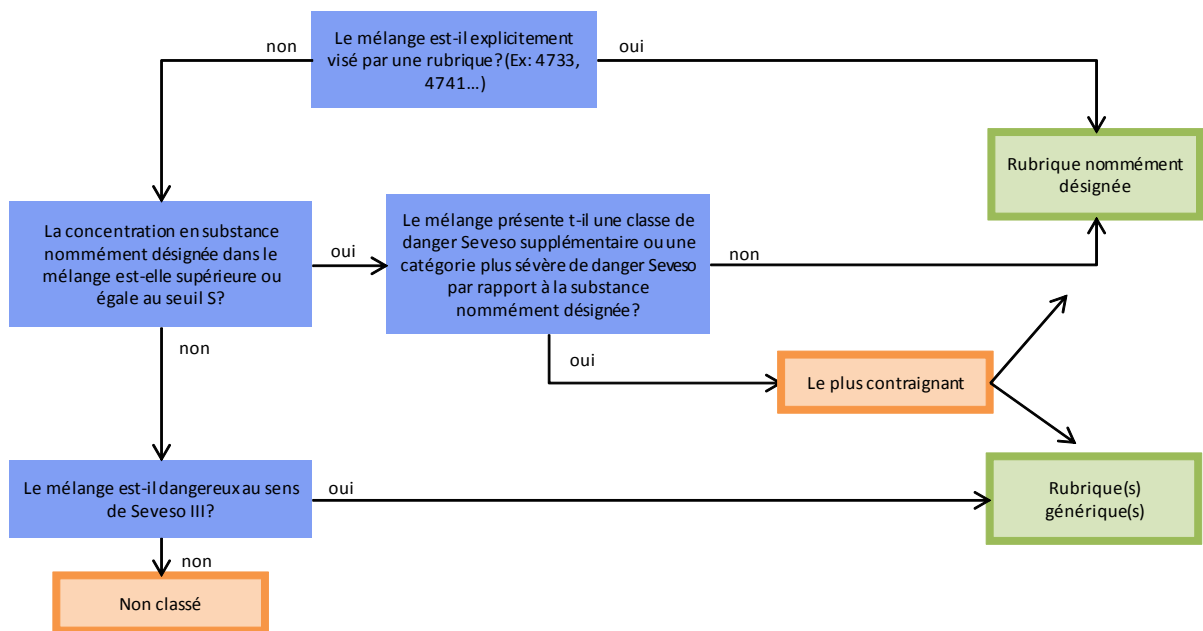


Figure 4 : Classement des mélanges contenant une substance nommément désignée

SEUIL S DES SUBSTANCES NOMMEMENT DESIGNÉES

La notion de « concentration suffisante » en substance nommément désignée pour traiter le mélange la contenant comme la substance en question traduit un argument de bon sens. Il ne serait pas pertinent d'assimiler un mélange à un de ses constituants présent en quantité infime.

Pour déterminer ce qu'est une concentration suffisante, on se base sur le critère suivant : si cette substance était présente en concentration identique dans un mélange ne contenant par ailleurs que des constituants non dangereux, le mélange en question se verrait attribuer la mention de danger considérée. Cette notion peut se rapprocher des limites de concentration génériques, pour les classes de danger en possédant. Dans ce contexte de traitement des mélanges contenant des substances nommément désignées, pour éviter toute confusion, on la désignera sous le terme seuil S.

Les seuils S des différentes substances nommément désignées peuvent, pour la plupart, être déterminés en appliquant les règles de calcul exposées aux chapitres précédents de ce guide. Des éléments d'aide sont donnés en Annexe 1.

Exemple :

Le chlorure d'hydrogène en gaz liquéfié anhydre (n° CAS 7647-01-0) est une substance nommément désignée, visée par la rubrique 4716 de la nomenclature des installations classées. Le chlorure d'hydrogène possède une classification harmonisée. Parmi ses propriétés de danger, une seule est une propriété de danger Seveso : il s'agit de H331, toxicité aiguë par voie d'exposition inhalation catégorie 3. Ce danger est en effet un danger générique visé par la rubrique 4130 de la nomenclature.

L'application de la formule de calcul exposée en page 24 pour le calcul de la toxicité aiguë d'un mélange, ainsi que le Tableau 2 et le Tableau 3, permet de déterminer un seuil S pour le chlorure d'hydrogène de 28%.

En effet, un mélange de chlorure d'hydrogène et de constituants neutres sera lui-aussi H331, toxicité aiguë par voie d'exposition inhalation catégorie 3, si son ETA est comprise entre 500 et 2 500 ppmV (Tableau 2). En utilisant pour le chlorure d'hydrogène une ETA obtenue par conversion ponctuelle sur la base du Tableau 3 (700 ppmV), et le chlorure d'hydrogène étant par ailleurs le seul constituant toxique du mélange, la formule devient :

$$ETA (\text{mélange}) = \frac{100}{c(\text{HCl gaz}) / 700 \text{ ppmV}}$$

Cette égalité implique donc :

$$ETA (\text{mélange}) \leq 2\,500 \text{ ppmV} \Leftrightarrow c(\text{HCl gaz}) \leq 28 \%$$

Soit un seuil S pour le chlorure d'hydrogène de 28%.

Lorsqu'une substance nommément désignée possède plusieurs dangers Seveso, le seuil S à retenir est le plus faible de l'ensemble des limites calculées correspondant à ces dangers.

MELANGES CONTENANT UNE SUBSTANCE NOMMEMENT DESIGNEE EN CONCENTRATION INFERIEURE A SON SEUIL S

Dans le cas où une substance nommément désignée est présente dans un mélange en concentration inférieure à son seuil S, il n'est pas possible d'appliquer au mélange le même traitement que celui appliqué à la substance nommément désignée pure. Le mélange doit être traité de manière générique.

Par conséquent :

- si ce mélange est non dangereux au sens de Seveso, il ne sera pas visé par une rubrique 4xxx,
- si ce mélange présente une ou plusieurs propriétés de danger relevant de la directive Seveso, il sera visé par une ou plusieurs des rubriques 41xx à 46xx.

Exemple :

Le 4,4-méthylène-bis (2-chloraniline), de n°CAS 101-14-4, est une substance nommément désignée visée par la rubrique 4723 de la nomenclature des installations classées. Son seuil S est de 25%, calculé sur la base de ses dangers Seveso (H400 et H410, avec un facteur M = 1).

Un mélange contenant 20% de 4,4-méthylène-bis (2-chloraniline) ne sera pas, pour l'application des règles de classement, classé en rubrique 4723.

Si les autres constituants du mélange n'apportent pas de danger supplémentaire, l'application de la méthode de la somme nous indique que le mélange considéré sera H411, et donc visé par la rubrique générique 4511 de la nomenclature.

Exemple :

Le 2,4-diisocyanate de toluène, de n°CAS 584-84-9, est une substance nommément désignée visée par la rubrique 4726 de la nomenclature des installations classées. Son seuil S est de 20%, calculé sur la base de son danger Seveso (H330 catégorie 2).

Un mélange contenant 3% de 2,4-diisocyanate de toluène ne sera pas, pour l'application des règles de classement, classé en rubrique 4726.

Si les autres constituants du mélange n'apportent pas de danger supplémentaire, l'application de la règle de calcul relative à la toxicité aiguë nous indique que le mélange considéré n'est pas dangereux au sens de Seveso. Ce mélange sera donc non classé dans la nomenclature.

MELANGES CONTENANT UNE SUBSTANCE NOMMEMENT DESIGNEE EN CONCENTRATION SUPERIEURE OU EGALE A SON SEUIL S

Dans le cas où une substance nommément désignée est présente dans un mélange en concentration supérieure ou égale à son seuil S, alors il est possible que, pour l'application des règles de classement, le mélange soit traité comme la substance nommément désignée elle-même.

On distingue plusieurs cas, selon les dangers présentés par le mélange en tant que tel :

- le mélange ne présente ni danger supplémentaire, ni danger aggravé par rapport à la substance nommément désignée pure,
- le mélange présente un danger Seveso supplémentaire (nouvelle classe de danger) par rapport à la substance nommément désignée pure,
- le mélange ne présente pas de classe de danger Seveso supplémentaire par rapport à la substance nommément désignée pure, mais l'un au moins de ses dangers Seveso est de catégorie plus sévère que la catégorie correspondante de la substance nommément désignée pure.

CAS DES MELANGES NE PRESENTANT NI DANGER SUPPLEMENTAIRE, NI DANGER AGGRAVE

Un mélange contenant une substance nommément désignée en concentration supérieure ou égale à son seuil S et ne présentant pas de danger supplémentaire, ni de danger aggravé par rapport à cette substance peut, pour l'application des règles de détermination du statut Seveso et du régime ICPE d'un établissement, être classé dans la rubrique de la substance nommément désignée.

Exemple :

Soit un mélange gazeux de 50% de chlorure d'hydrogène et de 50% d'azote. Le chlorure d'hydrogène est une substance nommément désignée visée à la rubrique 4716 de la nomenclature. Il présente un danger Seveso : H331, toxicité aiguë par voie d'exposition inhalation catégorie 3. Il est présent dans le mélange en concentration supérieure à son seuil S, qui est de 28%.

L'azote étant un gaz neutre, le mélange présente lui aussi la mention de danger Seveso H331, d'après l'application des règles de classement exposées dans ce guide. Le mélange ne présente pas de danger aggravé de toxicité aiguë, ni de danger Seveso supplémentaire par rapport au chlorure d'hydrogène.

Par conséquent, le mélange peut être classé dans la rubrique du chlorure d'hydrogène : un mélange contenant 50% de chlorure d'hydrogène et 50% d'azote sera classé en rubrique 4716.

CAS DES MELANGES PRESENTANT UN DANGER SUPPLEMENTAIRE OU UN DANGER AGGRAVE

Un mélange contenant une substance nommément désignée en concentration supérieure ou égale à son seuil S et présentant un danger Seveso supplémentaire (nouvelle classe de danger) ou un danger Seveso aggravé (catégorie plus sévère d'un danger existant) par rapport à cette substance devrait a priori être classé de manière générique, dans une ou plusieurs rubriques 41xx à 46xx.

Dans le cas où la substance nommément désignée a été rendue moins sévère, ce principe est cohérent. Le mélange présentant un danger Seveso supplémentaire ou un danger Seveso aggravé par rapport à cette substance, la configuration initiale est modifiée et il est dès lors nécessaire de traiter le mélange comme un mélange générique et d'utiliser à cette fin les seuils de la rubrique générique la plus adaptée.

Cependant, un classement systématique en rubrique générique pourrait, dans certains cas, mener à des incohérences de classement, étant donné que certaines substances nommément désignées ont été rendues plus sévères. Certains mélanges de danger aggravé ou présentant un ou plusieurs dangers supplémentaires pourraient alors être classés dans une rubrique aux seuils moins sévères que la rubrique nommément désignée, où seraient classés des mélanges moins dangereux.

Pour lever cette incohérence, le cas échéant, il est alors demandé de classer un tel mélange dans la rubrique de la substance nommément désignée. En synthèse, c'est la configuration la plus sévère qui est retenue.

Un mélange contenant une substance nommément désignée en concentration supérieure ou égale à son seuil S et présentant un danger Seveso supplémentaire ou aggravé par rapport à cette substance est traité de la manière la plus sévère entre rubrique générique et rubrique nommément désignée.

Exemples :

Soit un mélange constitué de 75 % de méthanol, et de 25 % d'une substance classée H400, toxicité aiguë catégorie 1 pour les organismes aquatiques (M = 1). Le méthanol, de n°CAS 67-56-1, est une substance nommément désignée visée à la rubrique 4722 de la nomenclature des installations classées. Il présente les dangers Seveso suivants :

- H225 Flam. Liq. 2, liquide inflammable de catégorie 2 ;
- H331 Acute Tox. 3, toxicité aiguë par voie d'exposition inhalation, catégorie 3,
- H370 STOT-SE 1, toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique, catégorie 1.

Le méthanol est bien présent dans le mélange en concentration supérieure à son seuil S, qui est de 10%. 10% est en effet la concentration en méthanol au-delà de laquelle une dilution de méthanol sera classée STOT-SE 1 et présentera donc une propriété de danger similaire au méthanol pur.

Le mélange sera, selon les règles exposées dans cette annexe, classé a minima en H331, H370, mais aussi en H400, toxicité aiguë catégorie 1 pour les organismes aquatiques, danger visé par la rubrique 4510 : il présente donc une classe de danger supplémentaire par rapport au méthanol pur.

Par conséquent, le mélange sera classé dans une rubrique générique selon les règles exposées dans le guide. Ici, le mélange sera classé en rubrique 4130 (toxicité aiguë catégorie 3 par voie d'exposition inhalation).

Cette rubrique présente en effet un seuil Seveso haut de 200 tonnes, ce qui correspond à un traitement plus sévère que celui de la rubrique 4722 (seuil Seveso haut de 5 000 tonnes).

Soit un mélange constitué de 25% de phosphine, et de 75% d'un gaz H330, Acute Tox. 1 : toxicité aiguë par voie inhalation catégorie 1.

La phosphine (n° CAS 7803-51-2) est une substance nommément désignée visée à la rubrique 4729 de la nomenclature des installations classées. Elle présente les dangers Seveso suivants :

- H220, Flam. Gas 1, gaz inflammable catégorie 1 ;
- H330, Acute Tox. 2 : toxicité aiguë par voie d'exposition inhalation, catégorie 2 ;
- H400, Aquatic Acute 1, toxicité aiguë pour les organismes aquatiques catégorie 1.

Le seuil S de la phosphine étant inférieur ou égal à 20% (danger H330 cat. 2), la phosphine est bien présente dans le mélange en concentration supérieure à son seuil S.

Le mélange sera, d'après les règles exposées dans cette annexe, classé a minima H300, Acute Tox. 1, et H400 Aquatic Acute 1 : il présente donc un danger aggravé par rapport à la phosphine, qui est de toxicité aiguë catégorie 2 pour la santé humaine.

La rubrique générique visant un tel mélange est a priori la rubrique 4110, pour le danger H330 catégorie 1, dont les seuils Seveso sont 5 tonnes et 20 tonnes.

Cependant, ces seuils sont moins sévères que ceux de la rubrique 4729, qui sont de 0,2 tonne et 1 tonne. Rappelons qu'un mélange de 25% de phosphine avec un gaz neutre (azote) serait lui H330 catégorie 2, et classé en 4729. Par conséquent, par cohérence, le mélange considéré sera lui aussi classé en 4729 pour l'application des règles de classement.

ANNEXES

ANNEXE 1 : SEUIL S DE SUBSTANCES NOMMEMENT DESIGNÉES

Pour les classes de danger relatives à la santé humaine et à l'environnement, les règles exposées dans ce guide permettent de déterminer facilement des valeurs de seuil S.

En effet, en réalisant l'exercice développé dans l'exemple de la page 46 de ce guide, on peut déduire des valeurs limite de concentration pour chaque classe et catégorie de danger. Les tableaux suivants font la synthèse de ces différentes valeurs limite.

Danger Seveso relatif à la santé humaine		Valeur limite de concentration au-delà de laquelle un mélange avec des constituants neutres garde cette mention de danger
H300 Acute Tox. 1 (ingestion)		10 %
H300 Acute Tox. 2 (ingestion)		10 %
H301 Acute Tox. 3 (ingestion)		33,3 %
H310 Acute Tox. 1 (cutanée)		10 %
H310 Acute Tox. 2 (cutanée)		25 %
H311 Acute Tox. 3 (cutanée) ¹⁶		30 %
H330 Acute Tox. 1 (inhalation)	vapeur	10 %
	gaz	10 %
H330 Acute Tox. 2 (inhalation)	vapeur	25 %
	gaz	20 %
H331 Acute Tox. 3 (inhalation)	vapeur	30 %
	gaz	28 %
H370 STOT-SE 1		10 %

Tableau 6 : Valeurs limite de concentration par classe et catégorie de danger pour les dangers Seveso relatifs à la santé humaine

Point de vigilance :

Ces valeurs limite de concentration, applicables aux classes et catégories de danger couvertes par Seveso, ne sont valables que dans le cas où l'ETA de la substance nommément désignée considérée a été obtenue par conversion ponctuelle sur la base du Tableau 3. Si l'on dispose de la DL₅₀ et/ou de la CL₅₀ de

¹⁶ H311 n'est pas un danger Seveso. Cependant, le 3-(2-éthylhexyloxy)propylamine, visé à la rubrique 4739, est une substance nommément désignée choisie par le législateur comme telle pour cette propriété. Par conséquent, on retiendra pour seuil S de cette substance la valeur limite définie pour la propriété H311, à savoir 30 %.

la substance nommément désignée, alors il est possible de déterminer une valeur limite de concentration spécifique à la substance.

Danger Seveso relatif à la santé humaine		Valeur limite de concentration au-delà de laquelle un mélange avec des constituants neutres garde cette mention de danger
H400 Aquatic Acute 1	M = 1	25 %
	M = 10	2,5 %
	M = 100	0,25 %
H410 Aquatic Chronic 1	M = 1	25 %
	M = 10	2,5 %
	M = 100	0,25 %
H411 Aquatic Chronic 2		25 %

Tableau 7 : Valeurs limite de concentration par classe et catégorie de danger pour les dangers Seveso relatifs à l'environnement

Ces valeurs limite sont génériques et s'entendent en l'absence de limites de concentration spécifique à la substance considérée.

Pour les dangers physiques, une telle valeur limite ne peut être obtenue par le calcul. On peut cependant noter que :

- certaines substances disposent de limites de concentration spécifiques pour les classes de danger « comburant », qui sont alors indiquées dans leur classification harmonisée à l'Annexe VI du règlement CLP,
- la norme ISO 10 156 fournit des formules de calcul permettant d'estimer l'inflammabilité d'un mélange de gaz inflammables, ainsi que le pouvoir comburant d'un mélange de gaz comburant. Les formules définies dans cette norme peuvent fournir des éléments d'aide à la détermination d'un seuil S pour les substances nommément désignées qui présentent de tels dangers.

Le seuil S retenu pour une substance nommément désignée est donc le minimum des valeurs limite correspondant à chacun de ses dangers Seveso.

Exemple :

Le trioxyde d'arsenic, de n°CAS 1327-53-3, est une substance nommément désignée présentant les dangers Seveso suivants :

- H300 Acute Tox. 2, toxicité aiguë par voie d'exposition ingestion, catégorie 2,
- H400 Aquatic Acute 1, toxicité aiguë pour l'environnement aquatique, catégorie 1 (M = 1),
- H410 Aquatic Chronic 1, toxicité chronique pour l'environnement aquatique, catégorie 1 (M = 1).

Son seuil S est donc le minimum des valeurs limite de ces 3 propriétés de danger, soit 10 %.