

Les rubriques 4000

Rubrique	Contenu
4000 et 4001	Définition générale des mentions de dangers et définition des établissements SEVESO par cumul
4100	Toxiques
4200	Explosibles
4300	Inflammables
4400	Peroxydes organiques, substances auto-réactives, comburants, solides et liquides pyrophoriques
4500	Dangers pour l'environnement
4600	Autres dangers SEVESO (réaction avec l'eau)
4700	Substances nommément désignées
4800	Anciennes rubriques 1000 comportant à la fois des substances/mélanges visés et non visés par SEVESO III



Les rubriques 4000

Propriétés toxiques pour la santé humaine

Mentions de dangers	Signification des mentions	Catégories associées	Rubriques ICPE	Seuils (Q)
H300	Mortel en cas d'ingestion	Toxicité aiguë (voie orale) catégorie 1	4110	SB = 5 t SH = 20 t
H300	Mortel en cas d'ingestion	Toxicité aiguë (par voie orale) catégorie 2	4120	SB = 50 t SH = 200 t
H301	Toxique en cas d'ingestion	Toxicité aiguë par voie orale catégorie 3	4140	SB = 50 t SH = 200 t
H310	Mortel par contact cutané	Toxicité aiguë par voie cutanée catégorie 1	4110	SB = 5 t SH = 20 t
H310	Mortel par contact cutané	Toxicité aiguë par voie cutanée catégorie 2	4120	SB = 50 t SH = 200 t
H330	Mortel par inhalation	Toxicité aiguë par inhalation catégorie 1	4110	SB = 5 t SH = 20 t
H330	Mortel par inhalation	Toxicité aiguë par inhalation catégorie 2	4120	SB = 50 t SH = 200 t
H331	Toxique par inhalation	Toxicité aiguë par inhalation catégorie 3	4130	SB = 50 t SH = 200 t
H370	Risque avéré d'effets graves pour les organes	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 1	4150	SB = 50 t SH = 200 t

Les rubriques 4000

Propriétés toxiques pour l'environnement aquatique

Mentions de dangers	Signification des mentions	Catégories associées	Rubriques ICPE	Seuils (Q)
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques	Danger pour le milieu aquatique – danger aigu catégorie 1	4510	SB = 100 t SH = 200 t
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique catégorie 1	4510	SB = 100 t SH = 200 t
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique catégorie 2	4511	SB = 200 t SH = 500 t



La formule de calcul pour vérifier le classement d'une installation

$$S_a = \sum \frac{q_x}{Q_{x,a}}$$

Dangers pour la santé : les rubriques 4100 à 4199

$$S_b = \sum \frac{q_x}{Q_{x,b}}$$

Dangers physiques : les rubriques 4200 à 4499

$$S_c = \sum \frac{q_x}{Q_{x,c}}$$

Dangers pour l'environnement : les rubriques 4500 à 4599

Pour les sociétés réalisant du traitement de déchets (concernées par les rubriques 27xx), il faut ajouter les volumes correspondant dans chacune des catégories ci-dessus.



En pratique, SEVESO 3



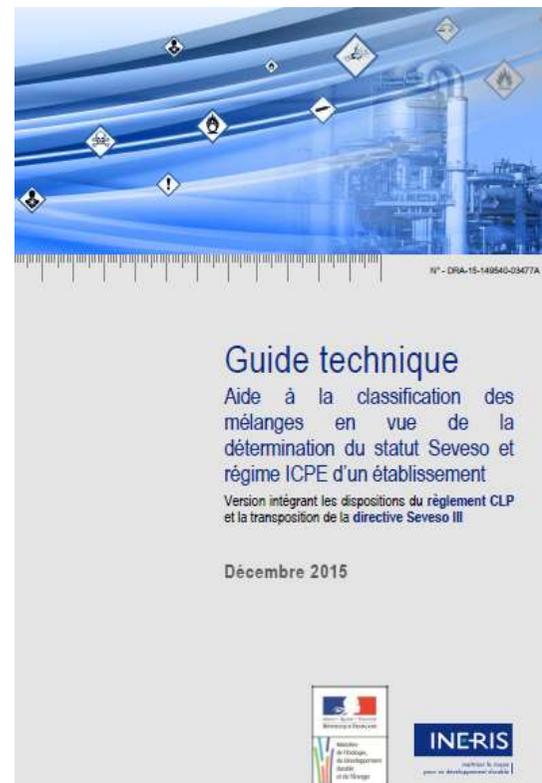
Outils d'aide du Ministère:

<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Outil-SEVESO-3-Aide.html>

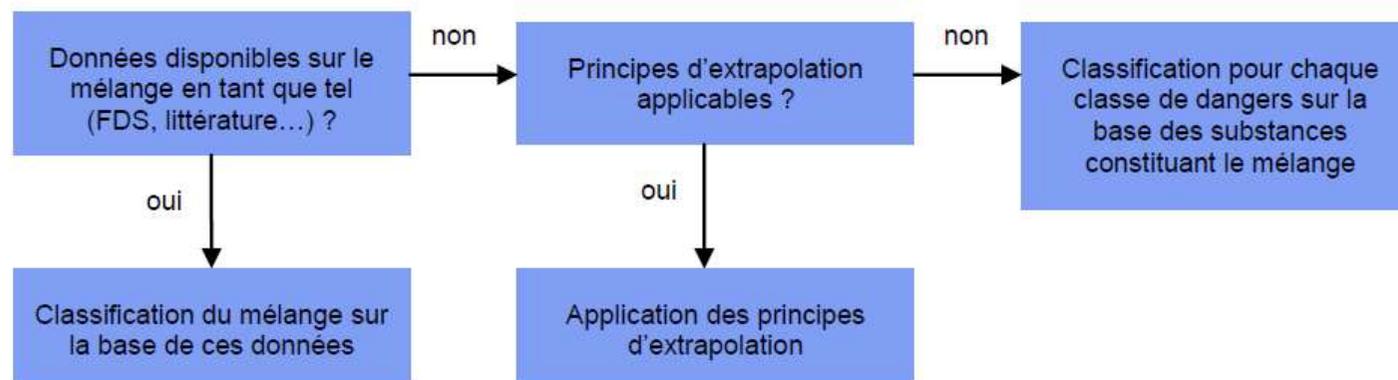
http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Seveso_3-Guide_melanges.pdf

Site du Ministère pour le calcul et le recensement de SEVESO:

<https://seveso3.din.developpement-durable.gouv.fr/>



Principes de classement



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.



La classe de danger relative à la toxicité aiguë

- 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)



La classe de danger relative à la toxicité aiguë

- Pour déterminer la classification d'un mélange, sur la base de ses constituants, il faut déterminer son *Estimation de Toxicité Aiguë* (ETA)
- L'ETA d'un mélange se détermine sur la base des ETA de tous ses constituants à prendre en compte, selon la formule suivante :

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



La classe de danger relative à la toxicité aiguë

- 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



TABLEAU D'extrapolation si
CL 50 inconnue

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)	$0 < \text{catégorie 1} \leq 5$ $5 < \text{catégorie 2} \leq 50$ $50 < \text{catégorie 3} \leq 300$ $300 < \text{catégorie 4} \leq 2\,000$	0,5 5 100 500
Cutanée (mg/kg poids corporel)	$0 < \text{catégorie 1} \leq 50$ $50 < \text{catégorie 2} \leq 200$ $200 < \text{catégorie 3} \leq 1\,000$ $1\,000 < \text{catégorie 4} \leq 2\,000$	5 50 300 1\,100
Gaz (ppmV)	$0 < \text{catégorie 1} \leq 100$ $100 < \text{catégorie 2} \leq 500$ $500 < \text{catégorie 3} \leq 2\,500$ $2\,500 < \text{catégorie 4} \leq 20\,000$	10 100 700 4\,500
Vapeurs (mg/l)	$0 < \text{catégorie 1} \leq 0,5$ $0,5 < \text{catégorie 2} \leq 2,0$ $2,0 < \text{catégorie 3} \leq 10,0$ $10,0 < \text{catégorie 4} \leq 20,0$	0,05 0,5 3 11
Poussières/ brouillard (mg/l)	$0 < \text{catégorie 1} \leq 0,05$ $0,05 < \text{catégorie 2} \leq 0,5$ $0,5 < \text{catégorie 3} \leq 1,0$ $1,0 < \text{catégorie 4} \leq 5,0$	0,005 0,05 0,5 1,5



La classe de danger relative à la toxicité aiguë

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

Au final, l'ETA du mélange est comparé aux valeurs de ce tableau

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

Exemple bain de nickel

Calcul manuel

Classe de danger toxique aigue (Extrapolation des CL (50) à partir des phrases de risques)

Classe de danger toxique aigue		
29 % Chlorure de nickel	Orale (mg/kg)	Cutanée (mg/kg)
Catégorie	Cat 3	Cat 2
Valeurs ponctuelles estimées de la toxicité (VP)	100	50

ETA du mélange pour la voie orale = $100 / (C/VP) = 344$ mg/kg classement en catégorie 4

ETA du mélange pour la voie cutanée = 172 mg/kg classement en catégorie 2



Comparaison DPD / CLP pour la toxicité aiguë

- Chlorure de nickel = 29%
- Acide borique = 3%

DPD

R23/25 toxique par inhalation et par ingestion.
R48/23 Également toxique: risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.



La préparation était classée toxique
SB = 50 t
SH = 200 t

CLP

H302(nocif en cas d'ingestion) et H332 (nocif par inhalation), **H310 (mortel par contact cutané)**



Le mélange est classé dans la rubrique 4120



La classe de danger relative à la toxicité pour l'environnement aquatique

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 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



Exemple bain de nickel

Calcul manuel

Classe de danger toxique aigue pour les organismes aquatiques	
H440	Acute tox 1
Chlorure de nickel	CL (E) 50 = 0,51 mg/l
Facteur M	1
CL E 50 du mélange	$29\% * 1$ (facteur M) > 25 % donc le mélange reste classé catégorie 1



Comparaison DPD / CLP pour la toxicité aiguë pour les organismes aquatiques

- Chlorure de nickel = 29%
- Acide borique = 3%

DPD
R 50-53



La préparation était classée très toxique
SB = 100 t
SH = 200 t

CLP
H410



Le mélange est classé très toxique pour les organismes aquatiques cat 1
SB = 100 t
SH = 200 t



En résumé



- De nombreux calculs à réaliser avant d'arriver au résultat final
- Très long
- Très dépendant des données de la FDS ou des tests de toxicité (les CL (50)) conditionnent le classement du mélange



Utilisation du logiciel INFODYNE

- WLABEL permet de déterminer la classification et l'étiquetage. Il gère aussi tous les problèmes annexes que cela implique dans la vie industrielle quotidienne, notamment il optimise la gestion des fluctuations réglementaires et industrielles (variations de classement des substances, modifications des limites de concentration, changements de matières premières, réajustement des formules, évolution de la composition des produits semi-finis). Tarif adhérent annuel UITS: **330 euros HT**
- WDATA permet d'éditer les FDS. Tarif adhérent annuel UITS: **660 euros HT**

➔ **28 sociétés ont pris l'abonnement en 2015**



Exemple bain de nickel

ETAPE 1

ETAPE 2

RESULTAT

IDENTIFICATEUR DE PRODUIT:
CAS 7791-20-0 CHLORURE DE NICKEL (II) HEXAHYDRATE

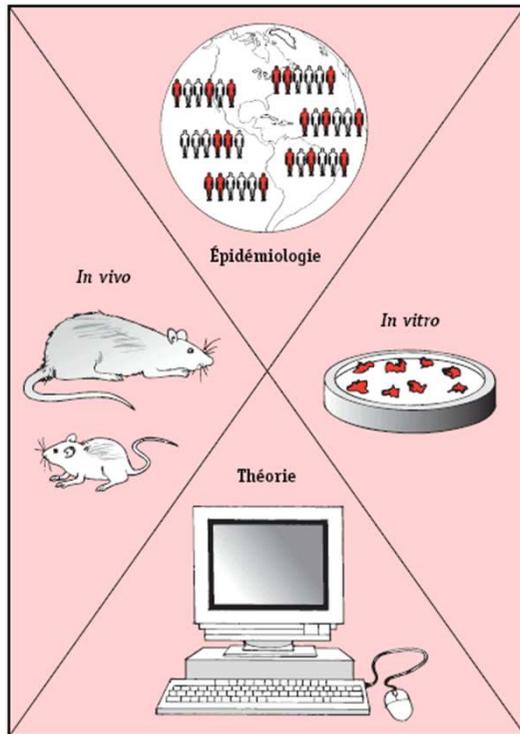
ETIQUETAGE ADDITIONNEL CONCERNANT LE MELANGE:
R 506 Réserve aux utilisateurs professionnels.

MENTIONS DE DANGER:

Dangers physiques	
Dangers pour la santé	
H302 + H332	Noctif en cas d'ingestion ou d'inhalation.
Sensibilisation cutanée	Skin Sens 1
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
Sensibilisant respiratoire	Resp. Sens 1
H334	Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.
Mutogénicité pour les cellules germinales	Muta 2
H341	Susceptible d'induire des anomalies génétiques.
Cancérogénicité par inhalation	Carc. 1A
H350i	Peut provoquer le cancer par inhalation.
Toxicité pour la reproduction	Repr. 1A
H360D	Peut nuire au fœtus.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée	STOT RE 1
H372	Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
Dangers pour l'environnement	
Toxicité chronique pour le milieu aquatique	Aquatic Chronic 1
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

MENTIONS ADDITIONNELLES DE DANGER:

Limites du logiciel



Le logiciel se base sur des valeurs de CL 50 issues du règlement CLP.

Les résultats peuvent être différents d'un classement réalisé avec une CL 50 réelle.



Pensez à compléter la CL (50) de la substance dans le logiciel lorsque les valeurs sont indiquées dans la FDS



Exemple pour un bain de chromage

FDS (SIGMA ALDRICH)

- DL50 (orale) acide chromique : 52 mg/kg
- DL50 (cutanée) acide chromique : 57 mg/kg
- CL (50) inhalation * : 217 mg/kg
- Toxicité pour les poissons CL50 - Tilapia mossambica - 21,05 - 141,38 mg/l - 96,0 h facteur M = 1
CL50 - Leuciscus idus(Ide) - 100 mg/l - 48,0 h Toxicité pour la daphnie et les autres invertébrés aquatiques facteur
CE50 - Daphnia magna (Grande daphnie) - 0,8 mg/l - 48 h facteur M = 10
- NOEC : 60 mg/l (daphnia magna ; 21 jours) – 0,11 mg/l (pseudomonas fluorescens ; 7 jours)
- Facteur multiplicatif (facteur M) - 1



Exemple pour un bain de chromage

- Application de la méthode de calcul pour un bain contenant 22% de trioxyde de chrome
- Calcul de l'ETA du mélange
 - Voie orale : $100 / (22/52) = 238 \text{ mg/kg}$
 - Voie cutanée: $100 / (22/57) = 263 \text{ mg/kg}$
 - Voie inhalation: $100 / (22/217) = 1000 \text{ mg/kg}$
- Après conversion (tableaux du guide):
 - Catégorie 3 pour la voie orale
 - Catégorie 3 pour la voie cutanée
 - Voie par inhalation: Non classé (de part les tests de toxicité mais aussi de la CL (50) mentionnée dans la FDS)



Exemple pour un bain de chromage

- Application de la méthode de calcul pour un bain contenant 22% de trioxyde de chrome
- Facteur M = 1
- Concentration inférieure à 25%
- $22 \times 1 < 25\%$ donc le mélange n'est pas classé cat 1 pour la toxicité aquatique aigue

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

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

Le mélange est classé catégorie 2



Quid des tests de toxicité utilisés pour classer les bains?

- Note DGRP du 17 septembre 2009 (bains cyanurés)

Les résultats de cette évaluation, validés à l'issue d'une contre-expertise que j'ai demandée, montrent que les **3 bains testés** ne sont pas « très toxiques par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion » mais que :

- les bains de cuivrage et d'argentage sont « toxiques par inhalation et par ingestion » ; phrase de risque R23-25
- les bains de cadmiage sont « toxiques par inhalation et par ingestion » et « nocifs par contact avec la peau » ; classification T ; R23-25 et Xn ; R21.

	Cuivrage cyanuré	Argenture Cyanuré	Cadmiage
DL (50) estimée pour la voie orale	200 mg/kg	Entre 25 et 50 mg/kg	50 mg/kg
DL (50) estimée pour la voie dermale	2000 mg/kg	2000 mg/kg	Entre 400 mg/kg et 2000 mg/kg

Quid des tests de toxicité utilisés pour classer les bains?

- Note DGRP du 17 janvier 2008 (trioxyde de chrome)

Prise en compte de la toxicité par inhalation (T+)

pour les préparations contenant du trioxyde de chrome et de l'acide sulfurique dans l'eau, si les bains s'écartent de moins de 5% des bains cités en annexe, les exploitants pourront demander un déclassement de leurs bains pour les propriétés de toxicité par inhalation. Dans le cas contraire, ils devront appliquer la méthode conventionnelle (et donc conserver un classement très toxique (T+) dès que la concentration de trioxyde de chrome dépasse 7%), ou procéder à une caractérisation expérimentale de leur bain, à leur frais. Dans l'attente de résultats de cette caractérisation, vous devrez retenir un classement en très toxique de la préparation.



Ne pas tenir compte de la toxicité par inhalation pour faire les calculs

