



BIURO DO SPRAW
SUBSTANCJI
I PREPARATÓW CHEMICZNYCH

Kryteria klasyfikacji substancji i mieszanin - zagrożenie dla środowiska

Dr Andrzej Kalski

Biuro do Spraw Substancji i
Preparatów Chemicznych



Substancje i mieszaniny stwarzające zagrożenie dla środowiska

Substancje i mieszaniny, które po przedostaniu się do środowiska stwarzają lub mogą stwarzać natychmiastowe lub przewlekłe zagrożenie dla jednego lub większej liczby składników środowiska (środowisko wodne i warstwa ozonowa)



Klasyfikacja

Substancje klasyfikuje się na podstawie danych doświadczalnych dotyczących:

- toksyczności ostrej substancji dla organizmów wodnych,
- rozkładu substancji
- zdolności do biokoncentracji ($\log P_{ow}$)



Toksyczność ostra

Dostrzegalne, szkodliwe objawy wywoływane w organizmie w trakcie krótkiego czasu ekspozycji (dni) na daną substancję. Ostra toksyczność może być wyrażona jako

- medialne stężenie śmiertelne (**CL₅₀**), tj. stężenie powodujące śmierć 50% testowanych ryb podczas nieprzerwanego, określonego czasu ekspozycji,
- medialne stężenie efektywne (**CE₅₀**) powodujące unieruchomienie rozwielitek. Jest to stężenie, określone przez wartości początkowe, powodujące unieruchomienie 50% rozwielitek badanej grupy podczas ciągłego, określonego okresu narażania,
- stężenie badanej substancji powodujące 50% obniżenie wzrostu (**CEr₅₀**) lub szybkości wzrostu w stosunku do kontroli



Toksyczność przewlekła

1. Substancje łatwo ulegające degradacji:

- biodegradacja: test trwający 28 dni. Poziom degradacji 70% - DOC lub 60% ubytek tlenu lub generacja CO₂
- $BZT_5/ChZT \geq 0,5$
- dostępne są inne przekonujące naukowe dowody, wykazujące że substancje lub mieszaniny mogą ulec rozkładowi (biotycznemu lub abiotycznemu) w środowisku wodnym do poziomu > 70% w okresie 28 dni

2. Zdolność do biokoncentracji:

- $BCF \geq 500$
- $\log Kow \geq 4$



Zagrożenie dla środowiska wodnego

Toksyczność ostra: kategoria 1

96 godzin CL_{50} (dla ryb) ≤ 1 mg/l, lub

48 godzin CE_{50} (dla skorupiaków) ≤ 1 mg/l, lub

72 godziny lub 96 godzin CEr_{50} (dla glonów lub innych organizmów wodnych) ≤ 1 mg/l



Zagrożenie dla środowiska wodnego

Toksyczność przewlekła: kategoria 1

- 96 godzin CL_{50} (dla ryb) ≤ 1 mg/l, lub
- 48 godzin CE_{50} (dla skorupiaków) ≤ 1 mg/l, lub
- 72 godziny lub 96 godzin CEr_{50} (dla glonów lub innych organizmów wodnych) ≤ 1 mg/l

i

- substancja nie ulega łatwo rozkładowi lub
- określony doświadczalnie współczynnik $BCF \geq 500$ (lub w razie jego braku, wartość \log współczynnik podziału oktanol/woda $\log Kow \geq 4$)



Kryteria klasyfikacji środowiskowej - zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG

Substancje i preparaty klasyfikuje się jako niebezpieczne dla środowiska i przypisuje się im symbol "N" oraz zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia, zgodnie z następującymi kryteriami:

R50 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

i

R53 Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym

Zwroty przypisuje się gdy toksyczność ostra wynosi:

▪ 96 godzin CL_{50} (dla ryb) $\leq 1 \text{ mg/dm}^3$

lub

▪ 48 godzin CE_{50} (dla rozwielitek) $\leq 1 \text{ mg/dm}^3$

lub

▪ 72 godziny Cl_{50} (dla glonów) $\leq 1 \text{ mg/dm}^3$

i substancje nie ulegają łatwo rozkładowi lub $\log Pow \geq 3$ (chyba, że wyznaczony doświadczalnie $BCF \leq 100$)



Zagrożenie dla środowiska wodnego

Toksyczność przewlekła: kategoria 2

- 96 godzin CL_{50} (dla ryb): $1 \text{ mg/l} < CL_{50} \leq 10 \text{ mg/l}$, lub
 - 48 godzin CE_{50} (dla skorupiaków): $1 \text{ mg/l} < CE_{50} \leq 10 \text{ mg/l}$, lub
 - 72 godziny lub 96 godzin CEr_{50} (dla glonów lub innych organizmów wodnych): $1 \text{ mg/l} < CEr_{50} \leq 10 \text{ mg/l}$
- i
- substancja nie ulega łatwo rozkładowi lub
 - określony doświadczalnie współczynnik BCF ≥ 500 (lub w razie jego braku, wartość log współczynnik podziału oktanol/woda $\log Kow \geq 4$),
 - chyba że NOEC (stężenie bez obserwowanego działania) wyznaczony w badaniach toksyczności w narażeniu przewlekłym $>1 \text{ mg/l}$



Zagrożenie dla środowiska wodnego

Toksyczność przewlekła: kategoria 3

- 96 godzin CL_{50} (dla ryb): $10 \text{ mg/l} < CL_{50} \leq 100 \text{ mg/l}$, lub
 - 48 godzin CE_{50} (dla skorupiaków): $10 \text{ mg/l} < CE_{50} \leq 100 \text{ mg/l}$, lub
 - 72 godziny lub 96 godzin CEr_{50} (dla glonów lub innych organizmów wodnych):
 $10 \text{ mg/l} < CEr_{50} \leq 100 \text{ mg/l}$
- i
- substancja nie ulega łatwo rozkładowi lub
 - określony doświadczalnie współczynnik $BCF \geq 500$ lub $\log Kow \geq 4$,
 - chyba że NOEC (stężenie bez obserwowanego działania) wyznaczony w badaniach toksyczności w narażeniu przewlekłym $>1 \text{ mg/l}$



Zagrożenie dla środowiska wodnego

Toksyczność przewlekła: **kategoria 4**

Przypadki, w których dane nie umożliwiają klasyfikacji zgodnie z powyższymi kryteriami, ale istnieją niemniej jednak powody do obaw.

Obejmują one: słabo rozpuszczalne substancje, w przypadku których nie odnotowuje się toksyczności ostrej na poziomie do rozpuszczalności w wodzie i które nie ulegają szybko rozkładowi i mają określony doświadczalnie współczynnik **BCF ≥ 500** lub **log Kow ≥ 4** wskazujący na potencjał do bioakumulacji

będą klasyfikowane w tej kategorii, o ile inne dowody naukowe nie wskazują, że klasyfikacja jest niepotrzebna.

Dowody takie obejmują:

- NOEC toksyczności przewlekłej > rozpuszczalności w wodzie lub >1 mg/l,
- Informacje o szybkim rozkładzie w środowisku.



Zagrożenie dla warstwy ozonowej

Substancje, które na podstawie dostępnych dowodów określających ich właściwości oraz prognozowane lub znane szlaki i zachowanie w środowisku mogą stwarzać zagrożenie dla struktury lub funkcji stratosferycznej warstwy ozonu.

Obejmuje to substancje wymienione w załączniku I do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1005/2009 z dnia 16 września 2009 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową



Zagrożenie dla warstwy ozonowej

Dyrektywa 67/548/EWG:

- niebezpieczne dla środowiska z przypisanym symbolem „**N**” i zwrotem **R59** (Stwarza zagrożenie dla warstwy ozonowej) – substancje które na podstawie dostępnych dowodów określających ich właściwości oraz prognozowane lub znane szlaki i zachowanie w środowisku mogą stwarzać zagrożenie dla struktury lub funkcji stratosferycznej warstwy ozonu. Obejmuje to substancje zawarte w przepisach o ochronie warstwy ozonowej.



Kod klasy i kategorii zagrożenie w przypadku substancji/mieszanin stwarzających zagrożenie dla środowiska

- **Tabela 1.1** w załączniku VI

Klasa zagrożenia	Kod klasy i kategorii zagrożenia
Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego	<ul style="list-style-type: none">▪ Aquatic Acute 1▪ Aquatic Chronic 1▪ Aquatic Chronic 2▪ Aquatic Chronic 3▪ Aquatic Chronic 4
Stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej	<ul style="list-style-type: none">▪ Ozone



Tabela przełożenia klasyfikacji w przypadku substancji/mieszanin stwarzających zagrożenie dla środowiska

- **Tabela przełożenia** – tabela 1.1 z załącznika VII

Klasyfikacja na mocy dyrektywy 67/548/EWG	Klasyfikacja na mocy rozporządzenia 1272/2008/WE
N; R50	Aquatic Acute 1 H400
N; R50/53	Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1 H410
N; R51/53	Aquatic Chronic 2 H411
R 52/53	Aquatic Chronic 3 H412
R 53	Aquatic Chronic 4 H413
N; R 59	Ozone EUH059



Wartości graniczne

- w przypadku substancji dla których w części 3 załącznika VI lub w wykazie klasyfikacji i oznakowania ustalono współczynnik M – podstawowa wartość graniczna podana w Tabeli 1.1, skorygowana za pomocą odpowiedniego wzoru
- w przypadku substancji dla których w części 3 załącznika VI lub w wykazie klasyfikacji i oznakowania, nie ustalono współczynnika M – podstawowa wartość graniczna podana w Tabeli 1.1.



Podstawowe wartości graniczne

Klasa zagrożeń	Podstawowe wartości graniczne
<p>Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego</p> <ul style="list-style-type: none">- toksyczność ostra kategoria 1- toksyczność przewlekła kategoria 1- toksyczność przewlekła kategorie 2-4	<p>0,1% (*)</p> <p>0,1% (*)</p> <p>1%</p>

(*) lub <0,1% w stosownych przypadkach



Wartości graniczne

Wzór korygujący stosowany do określenia wartości granicznych dla substancji zaklasyfikowanych jako stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego toksyczność ostra kategoria 1 lub toksyczność przewlekła kategoria 1:

$$(0,1/M)\%$$



Współczynnik M

Zależny od wartości toksyczności ostrej substancji dla organizmów wodnych, stosowany przy klasyfikacji mieszanin, metodą obliczeniową, zawierających w swoim składzie substancje zaklasyfikowane jako stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego toksyczność ostra kategoria 1 lub toksyczność przewlekła kategoria 1



Współczynnik M

- Współczynnik M dla substancji zaklasyfikowanych jako stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego toksyczność ostra **kategoria 1** lub toksyczność przewlekła kategoria 1 jest ustalany przez producentów, importerów i dalszych użytkowników.
- Współczynnika M nie określa się w odniesieniu do zharmonizowanych klas zagrożenia z uwzględnieniem dalszych różnicowań dotyczących substancji zawartych w części 3 załącznika VI, dla których współczynnik M podany jest w tej części.
- Jeśli jednak nie podano współczynnika M w części 3 załącznika VI dla substancji zaklasyfikowanych jako stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego toksyczność ostra kategoria 1 lub toksyczność przewlekłą kategoria 1, producent, importer lub dalszy użytkownik ustala współczynnik M na podstawie danych dostępnych dla danej substancji.



Współczynnik M

wartość CL_{50} lub CE_{50}	współczynnik M
$0,1 < CL(E)_{50} \leq 1$	1
$0,01 < CL(E)_{50} \leq 0,1$	10
$0,001 < CL(E)_{50} \leq 0,01$	100
$0,0001 < CL(E)_{50} \leq 0,001$	1000
$0,00001 < CL(E)_{50} \leq 0,0001$	10000
(i tak dalej ..)	



Mieszaniny – klasyfikacja

Klasyfikacja mieszanin ze względu na zagrożenie stwarzane dla środowiska przeprowadza się na podstawie:

- wyników badań uzyskanych dla mieszaniny,
- z wykorzystaniem zasad pomostowych,
- z wykorzystaniem metody obliczeniowej.



Mieszaniny – klasyfikacja (na podstawie wyników badań)

- Badania mieszanin wykonuje się w celu określenia toksyczności ostrej dla środowiska wodnego.
- Nie ocenia się toksyczności przewlekłej mieszaniny na podstawie wyników badań.
- W ocenie toksyczności przewlekłej dla środowiska wykorzystuje się dane dotyczące potencjału do degradacji czy bioakumulacji dla substancji zawartych w mieszaninie.



Mieszaniny – klasyfikacja

Zasady pomostowe

W przypadku gdy mieszaniny nie przebadano w celu określenia jej zagrożenia dla środowiska wodnego, ale istnieją wystarczające dane dotyczące poszczególnych składników i podobnych przebadanych mieszanin w celu odpowiedniego scharakteryzowania zagrożeń stwarzanych przez mieszaninę, dane te stosuje się zgodnie z zasadami pomostowymi:

- Rozcieńczanie
- Klasyfikacja partii,
- Stężenie wysoce niebezpiecznych mieszanin,
- Interpolacja w ramach jednej kategorii toksyczności,
- Mieszaniny zasadniczo podobne.



Mieszaniny - metoda sumowania

Klasyfikacja mieszaniny opiera się na sumie klasyfikacji jej składników. Procent składników zaklasyfikowanych jako „ostre” lub „przewlekłe” dodaje się bezpośrednio w metodzie sumowania



Mieszanki - metoda sumowania

$$\frac{\sum C_i}{CL(E)_{50m}} = \sum_n \frac{C_i}{CL(E)_{50i}}$$

$$CL(E)_{50m} = \frac{\sum C_i}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{CL(E)_{50i}}}$$

gdzie:

- C_i = stężenie składnika i (procent wagowy)
- $CL(E)_{50i}$ = (mg/l) CL_{50} lub CE_{50} dla składnika i
- n = liczba składników
- $CL(E)_{50m}$ = $CL(E)_{50}$ części mieszaniny z danymi z badań



Mieszaniny - metoda sumowania

- W przypadku stosowania reguły addytywności dla części mieszaniny, lepiej jest obliczyć toksyczność tej części mieszaniny, stosując dla każdej substancji wartości toksyczności, które dotyczą tej samej grupy taksonomicznej (tj. ryb, rozwielitek, glonów),
- Następnie należy użyć najwyższej uzyskanej toksyczności (najniższej wartości tj. najbardziej wrażliwej z trzech grup taksonomicznych).
- Jeżeli nie są dostępne dane dotyczące toksyczności dla każdego składnika dla tej samej grupy taksonomicznej, wartość toksyczności każdego składnika wybiera się w taki sam sposób, tj. stosuje się wyższą toksyczność (z najbardziej wrażliwego badanego organizmu).
- Obliczoną toksyczność ostrą stosuje się następnie w celu oceny, czy ta część mieszaniny ma być zaklasyfikowana ze względu na toksyczność ostrą w kategorii 1, stosując te same kryteria opisane dla substancji.
- Jeżeli mieszaninę klasyfikuje się na więcej sposobów niż jeden, należy zastosować metodę przynoszącą najostrożniejsze wyniki



Mieszaniny - metoda sumowania

Suma składników zaklasyfikowanych jako:	Klasyfikacja mieszaniny jako
$C_{\text{toksychność ostra kat. 1}} \times M \geq 25\%$	Zagrożenie dla środowiska; toksychność ostra kat. 1



Mieszaniny - metoda sumowania

Suma składników zaklasyfikowanych jako:	Klasyfikacja mieszaniny jako:
$C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 1}} \times M \geq 25\%$	Zagrożenie dla środowiska; toksyczność przewlekła kat. 1
$(C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 1}} \times M \times 10) + C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 2}} \geq 25\%$	Zagrożenie dla środowiska; toksyczność przewlekła kat. 2
$(C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 1}} \times M \times 100) + (10 \times C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 2}}) + C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 3}} \geq 25\%$	Zagrożenie dla środowiska; toksyczność przewlekła kat. 3
$C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 1}} + C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 2}} + C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 3}} + C_{\text{toksyczność przewlekła kat. 4}} \geq 25\%$	Zagrożenie dla środowiska; toksyczność przewlekła kat. 4



Mieszaniny – klasyfikacja

Mieszaniny stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej

Mieszaniny klasyfikuje się jako stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej na podstawie zawartości substancji zaklasyfikowanych jako stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej.

Klasyfikacja substancji	Klasyfikacja mieszaniny
Stwarzająca zagrożenie dla warstwy ozonowej	C>0,1%



**Zagrożenie dla środowiska – oznakowanie
Toksyczność przewlekła (rozporządzenie CLP)**

	Kategoria 1	Kategoria 2	Kategoria 3	Kategoria 4
Symbol			Nie stosuje się piktogramu	Nie stosuje się piktogramu
Hasło ostrzegawcze	Uwaga	Nie stosuje się hasła ostrzegawczego	Nie stosuje się hasła ostrzegawczego	Nie stosuje się hasła ostrzegawczego
Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; powodując długotrwałe zmiany (H410)	Działa toksycznie na organizmy wodne powodując długotrwałe zmiany (H411)	Działa szkodliwie na organizmy wodne powodując długotrwałe zmiany (H412)	Może powodować długotrwałe szkodliwe skutki dla organizmów wodnych (H413)



Zagrożenie dla środowiska – oznakowanie zagrożenie dla warstwy ozonowej (rozporządzenie CLP)

Piktogram	Brak
Hasło ostrzegawcze	Niebezpieczeństwo
Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia	Stwarza zagrożenie dla warstwy ozonowej (EUH059)
Zwroty wskazujące środki ostrożności	P273 P501

Art. 25 (Informacje uzupełniające na etykiecie) ust. 5

W przypadku gdy substancja lub mieszanina jest zaklasyfikowana zgodnie z **częścią 5 załącznika I (Zagrożenie dla warstwy ozonowej)**:

- na etykiecie nie umieszcza się piktogramu określającego rodzaj zagrożenia
- hasło ostrzegawcze, zwrot określający rodzaj zagrożenia i zwroty określające środki ostrożności umieszcza się w części etykiety przeznaczonej na informacje uzupełniające



BIURO DO SPRAW
SUBSTANCJI
I PREPARATÓW CHEMICZNYCH

Dziękuję za uwagę