

La classificazione dei rifiuti con valori estremi del pH.

A cura di:

L. Franz, F. Bergamini, F. Loro, A. Montagner, L. Paradisi, L. Tagliapietra, ARPAV - Treviso, G. Vendrame, Regione Veneto - Venezia, con la collaborazione di TECNAMB – Padova, Consiglio Nazionale dei Chimici e dell'Associazione Gestori Rifiuti.

Premessa.....	2
Il quadro normativo italiano.....	2
Classificazione ed identificazione dei rifiuti pericolosi	3
Principali normative Europee relative alla classificazione di sostanze e preparati di interesse nella classificazione di rifiuti pericolosi	5
La classificazione dei preparati pericolosi con caratteristiche di pericolo "corrosivo" e "irritante" e "regolamentazione del pH"	6
Campo d'applicazione della "regolamentazione del pH" - Principio	8
La posizione espressa dalla Commissione Europea	8
Il parere dell'ISS sulla classificazione dei rifiuti pericolosi corrosivi e irritanti.....	9
PROPOSTA OPERATIVA	10
Campo di applicazione	10
1. Determinazione della riserva acido-alcalina.....	10
2. Saggio in vitro e caratteristica irritante.....	11
ALLEGATO 1 – Determinazione della riserva acido-alcalina	13

Premessa

La presente Procedura espone le modalità con le quali le strutture ARPAV effettuano la classificazione dei rifiuti caratterizzati da pH estremo (es. CER 190112 – *ceneri pesanti e scorie diverse da quelle indicate di cui alla voce 190111**) sulla base anche della recente evoluzione normativa sia in ambito europeo che nazionale.

Il presente elaborato è il risultato del lavoro del tavolo tecnico istituito dall'Assessorato all'Ambiente della Regione del Veneto, coordinato da ARPAV con la partecipazione di Tecn.Amb (associazione costituita dai rappresentanti degli Ordini Professionali), del Consiglio Nazionale dei Chimici e dell'Associazione Gestori Rifiuti ed ha lo scopo di definire una procedura tecnica che possa permettere la corretta attribuzione delle caratteristiche di pericolo "corrosivo" ed "irritante" ai rifiuti.

La procedura proposta è stata ritenuta corretta e rispondente ai dettami giuridici nazionali e comunitari dall'Istituto Superiore di Sanità, come indicato nel proprio parere n° 2002 del 19 Gennaio 2012.

Il quadro normativo italiano

Il recepimento della Direttiva 2008/98/CE avvenuto con D.Lgs. 3 dicembre 2010, n. 205, ha modificato e integrato la parte IV relativa ai rifiuti del D.Lgs. n. 152/2006 ed ha portato all'introduzione di alcune novità in grado di incidere sui criteri di classificazione dei rifiuti.

Il D.Lgs. n. 205/2010 rispetto al D.Lgs. n. 152/2006 ha in particolare:

- introdotto la definizione di rifiuti pericolosi
- modificato l'articolo 184 inerente la classificazione dei rifiuti
- sostituito l'Allegato D "*Elenco dei rifiuti istituito conformemente alla Decisione della Commissione 2000/532/CE del 3 Maggio 2000*" alla parte IV in cui sono state modificate alcune parti dell'Introduzione in particolare per quanto concerne le "voci a specchio"
- sostituito l'Allegato I "*Caratteristiche di pericolo dei rifiuti*" alla parte IV
- abrogato gli allegati G e H alla parte IV.

Classificazione ed identificazione dei rifiuti pericolosi

La Dec. 2000/532/CEE e s.i.m. (recepita nell'allegato D alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006 e s.i.m.) ha rivisto l'elenco dei rifiuti nonché i criteri di attribuzione della pericolosità.¹

Il punto 3.4 dell'Introduzione dell'Allegato D alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006 prevede che i rifiuti contrassegnati nell'elenco con un asterisco "*" siano rifiuti pericolosi ai sensi della direttiva 91/689/CEE relativa ai rifiuti pericolosi [ora Dir. 2008/98/CE] e che ad essi si applicano le disposizioni della medesima direttiva.

Nel definire la presenza nel rifiuto di sostanze pericolose, la Decisione 2000/532/CE e s.m.i. fa riferimento sia ai limiti di concentrazione previsti dalla Direttiva 88/379/CEE (sostituita dalla Direttiva 1999/45/CE) sia alla Direttiva 67/548/CEE e ss.mm.ii.

Più precisamente, per alcuni rifiuti individuati come "voci speculari", si fa un esplicito riferimento a concentrazioni limite di sostanze pericolose presenti nel rifiuto.

Nell' Art. 2 della decisione 2000/532/CE, si ha una nota esplicativa che trova corrispondenza nell'Allegato III della Direttiva 2008/98/CE e nell'Allegato I alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006 dalla quale si evince come il riferimento ai criteri di classificazione per alcune caratteristiche di pericolo sia alla direttiva 67/548/CEE e "ove pertinente" i limiti di concentrazione fanno riferimento alle norme relative alla classificazione dei preparati pericolosi. In particolare le concentrazioni limite (CL) previste all'art. 2 della Dec. 2000//532/CE e trasposte al punto 3.4 dell'Introduzione dell'Allegato D alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006 sono mutate da quelli della Direttiva 1999/45/CE.

La classificazione di pericolosità nel caso dei rifiuti, diversamente dal caso dei preparati, richiede la valutazione delle sole caratteristiche di pericolo (H) ai fini della attribuzione della pericolosità e non delle frasi R.

Infine la direttiva sui preparati pericolosi concede, in alternativa al sistema convenzionale di calcolo, la possibilità, a determinate condizioni, di saggiare sperimentalmente il preparato e di classificarlo in funzione dei risultati di tale sperimentazione. Tale possibilità è estensibile anche al campo dei rifiuti, poiché la Direttiva 2008/98/CE nonché il TU ambientale così come modificato dal D. Lgs. 205/10, fa un esplicito riferimento non solo ai criteri, ma anche ai metodi utilizzati per la classificazione delle sostanze e dei preparati pericolosi.

Il nuovo Testo Unico sui rifiuti si adegua pienamente agli attuali disposti normativi in materia di classificazione delle sostanze e preparati pericolosi.

¹ La Decisione 2000/532/CE e smi ha sostituito la decisione 94/3/CE (elenco generale e codificato dei rifiuti ai sensi dell'articolo 1, lettera a), della direttiva 75/442/CEE del Consiglio e la decisione 94/904/CE (elenco codificato di rifiuti pericolosi ai sensi dell'art 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CEE del Consiglio) relativa ai rifiuti pericolosi.

La “nuova”² definizione di rifiuto pericoloso di cui all’art. 183, comma 1, lettera b) del D.Lgs. n. 152/2006 e s.i.m. prevede che sia pericoloso un “rifiuto che presenta una o più caratteristiche di cui all’allegato I della parte quarta del presente decreto”. Questa definizione risulta essere perfettamente allineata con quella della direttiva 2008/98/CE per la quale “rifiuto pericoloso” è un “rifiuto che presenta una o più caratteristiche pericolose di cui all’Allegato III”.

Nelle note esplicative dell’Allegato I è specificato che:

“Nota 1

L’attribuzione delle caratteristiche di pericolo "tossico" (e "molto tossico"), "nocivo", "corrosivo" e "irritante" "cancerogeno", "tossico per la riproduzione", "mutageno" ed "ecotossico" è effettuata secondo i criteri stabiliti nell’allegato VI, della direttiva 67/548/CEE del Consiglio, del 27 giugno 1967 e successive modifiche e integrazioni, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all’imballaggio e all’etichettatura delle sostanze pericolose.

Nota 2

Ove pertinente si applicano i valori limite di cui agli allegati II e III della direttiva 1999/45/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 31 maggio 1999 concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all’imballaggio e all’etichettatura dei preparati pericolosi.

Metodi di prova

I metodi di prova da utilizzare sono quelli descritti nell’allegato V della direttiva 67/548/CEE (allegato sostituito dal Reg. regolamento (CE) 440/2008) e in altre pertinenti note del Cen³.

In pratica si ribadisce il concetto, esplicitato in forma tabellare all’art. 2 della Dec. 2000/532/CE e smi, secondo il quale la definizione di pericolosità dei rifiuti, per alcune caratteristiche di pericolo H, si effettua secondo i criteri utilizzati per i preparati.

L’Allegato VI della direttiva 67/548/CEE, citato nella nota 1 sopra riportata, reca **“Requisiti Generali per la classificazione e l’etichettatura di sostanze e preparati pericolosi”** mentre **gli allegati II e III della direttiva 1999/45/CE** recano rispettivamente All. II **“Metodi di valutazione dei pericoli per la salute di un preparato a norma dell’art. 6 (valutazione dei pericoli per la salute)”** e All. III **“Metodi di valutazione dei pericoli per l’ambiente di un preparato a norma dell’art. 7 (valutazione per i pericoli per l’ambiente)”**

Pertanto in tema di classificazione dei rifiuti determinate dal recepimento della direttiva 2008/98/CE, avvenuto con il D.Lgs. n. 205/2010, risulta in modo evidente esplicitato:

- Il legame alle norme vigenti in tema di classificazione delle sostanze e dei preparati (miscela) pericolosi per le principali caratteristiche di pericolo;
- Il riferimento “ove pertinente”⁴ ai limiti previsti dalla normativa inerente la classificazione dei preparati pericolosi.

Va infine ricordato che la decisione 532/00/CE nella nota 2 in proposito che in tutti i casi per i quali sono previsti dei limiti specifici nella colonna **“Limiti di concentrazione” della tabella 3.2 del Regolamento CE**

² Definizione prevista dal D.Lgs. n. 205/2010.

³ Cen: Comité Européen de Normalisation.

⁴ Si veda nota 2 Allegato I

n. **1272/2008**⁵ si applicano i valori limite ivi indicati, ove non sia indicato nulla, diventano invece pertinenti i limiti di concentrazione generali.

In merito alle caratteristiche di pericolo considerate ai fini del presente documento l'**Allegato I** specifica per:

H4 Irritante: *sostanze e preparati non corrosivi il cui contatto immediato, prolungato o ripetuto con la pelle o le mucose può provocare una reazione infiammatoria;*

H8 Corrosivo: *sostanze e preparati che, a contatto con tessuti vivi, possono esercitare su di essi un'azione distruttiva;*

Principali normative Europee relative alla classificazione di sostanze e preparati di interesse nella classificazione di rifiuti pericolosi⁶

Allo stato attuale, le principali normative europee in vigore relative alla classificazione di sostanze e preparati pericolosi di interesse per la classificazione dei rifiuti pericolosi sono quindi le seguenti.

Il **regolamento 1272/2008 (CLP)** relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006;

La **direttiva 67/548/CEE** concernente la classificazione, l'imballaggio e l'etichettatura delle sostanze pericolose. Tale direttiva è stata abrogata dal regolamento 1272/2008 con effetto 1° giugno 2015; le sostanze dovranno essere classificate in base a tale direttiva fino al 1° dicembre 2010; dal 1° dicembre 2010 fino al 1° giugno 2015 si applicherà il regime di doppia classificazione. La tabella 3.2 del Regolamento CE n. 1272/2008, come modificato dal **Regolamento n. 790/2009** I Adeguamento al Progresso Tecnico (APT), ha sostituito l'Allegato I "Classificazione ed etichettatura delle singole sostanze pericolose" della Direttiva 67/548/CEE e s.i.m. con le Tabelle 3.1 e 3.2 dell'Allegato VI di tale regolamento. L'allegato V della direttiva 67/548/CEE, contenente i metodi di prova, è stato soppresso dalla direttiva 2006/121/CE del Parlamento europeo e del Consiglio a decorrere dal 1° giugno 2008. L'Allegato VI della direttiva contiene "I requisiti generali per la classificazione e l'etichettatura di sostanze e preparati pericolosi". L'allegato riporta i criteri di classificazione delle sostanze e dei preparati suddividendoli in base alle proprietà:

- fisico-chimiche
- tossicologiche
- eco tossicologiche.

La **direttiva 1999/45/CEE**, relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi. Tale direttiva è stata abrogata dal regolamento 1272/2008 con effetto 1° giugno 2015. I preparati dovranno essere classificati in base a tale direttiva fino al 1° giugno 2015. Va rilevato che, poiché la classificazione dei preparati pericolosi pone le sue basi sulla classificazione delle sostanze pericolose, il

⁵ La tabella 3.2 del Regolamento CE n. 1272/2008 come modificata dal Regolamento n. 790/2009 I Adeguamento al Progresso Tecnico (APT) ha sostituito l'Allegato I "Classificazione ed etichettatura delle singole sostanze pericolose" della Direttiva 67/548/CEE e s.i.m..

⁶ Tutte le norme attinenti la classificazione e l'etichettatura delle sostanze e delle miscele pericolose, fondamentali per la classificazione dei rifiuti, nonché i metodi di prova sono reperibili nel sito <http://www.iss.it/cnsc/?lang=1> che contiene, tra l'altro, anche la banca dati relativa alle sostanze chimiche.

doppio regime relativo alla classificazione delle sostanze pericolose avrà effetti anche sulla classificazione dei preparati. In effetti, tale direttiva risulta modificata dal regolamento 1272/2008 in diversi punti, ed in particolare in tutti in punti in cui sono identificati i limiti di concentrazione di sostanze pericolose nei preparati.

La direttiva valuta i pericoli:

- derivanti dalle proprietà chimico-fisiche
- per la salute
- per l'ambiente.

In particolare, all'art. 3 della direttiva "Determinazione delle proprietà pericolose dei preparati" viene stabilito quanto segue:

2. Se la determinazione delle proprietà pericolose è effettuata secondo gli articoli 5, 6 e 7⁷, devono essere prese in considerazione, secondo le modalità stabilite dal metodo utilizzato, tutte le sostanze pericolose ai sensi dell'articolo 2, in particolare quelle che:

figurano nell'allegato VI, parte 3, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele.

... omissis ...

Il **regolamento 440/2008/CE** sui metodi di prova⁸ successivamente integrato col Regolamento **CE n. 761/2009**. Tale regolamento sostituisce, ai fini del REACH, l'allegato V della direttiva 67/548. Poiché tale allegato, precedentemente abrogato dalla direttiva 2006/121/CE, è stato interamente integrato nel nuovo regolamento 440/2008/CE, **quest'ultimo costituisce la normativa di riferimento per la scelta dei metodi di prova da adottare per la classificazione delle sostanze chimiche.**

Il Reg. CE n. 440/2008 è stato adeguato al progresso tecnico dal Reg. (CE) n. 761/2009 del 23/07/2009⁹.

La classificazione dei preparati pericolosi con caratteristiche di pericolo "corrosivo" e "irritante" e "regolamentazione del pH".

In merito al legame tra la caratteristica di pericolo corrosivo e quella di irritante la **direttiva 1999/45/CE**, Allegato II "Metodi di valutazione dei pericoli per la salute di un preparato a norma dell'art. 6", parte B "Limiti

⁷ Art. 5 "Valutazione dei pericoli derivanti dalle proprietà fisico-chimiche", art. 6 "Valutazione dei pericoli per la salute", art. 7 "Valutazione dei pericoli per l'ambiente".

⁸ Regolamento (CE) n. 440/2008 della Commissione del 30 maggio 2008 che istituisce dei metodi di prova ai sensi del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH).

⁹ Regolamento (CE) n. 761/2009 della Commissione del 23 luglio 2009 recante modifica, ai fini dell'adeguamento al progresso tecnico, del regolamento (CE) n. 440/2008 che istituisce dei metodi di prova ai sensi del regolamento (Ce) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH).

di concentrazione da utilizzare per la valutazione dei pericoli per la salute”, punto 4 “Effetti corrosivi ed irritanti ivi comprese le lesioni oculari gravi” nella nota alla Tabella IV che contiene le CL per la classificazione dei preparati che contengono che producono effetti corrosivi (R34-R35) o irritanti (R36, R37, R38, R41) specifica che:

() Secondo la guida all'etichettatura (allegato VI della direttiva 67/548/CEE), le sostanze corrosive contrassegnate dalle frasi R35 o R34 devono essere considerate come contrassegnate anche dalla frase R41. Pertanto, se il preparato contiene sostanze corrosive con R35 o R34 al di sotto dei limiti di concentrazione per una classificazione del preparato come corrosivo, tali sostanze possono contribuire alla classificazione del preparato come irritante con R41 o irritante con R36.*

L'articolo 6 “Valutazione dei pericoli per la salute”, comma 3, secondo e terzo trattino della direttiva 1999/45/CE recita::

3. Inoltre, allorché si possa dimostrare:

- ... omissis ...
- **che una valutazione convenzionale porterebbe a sottovalutare il pericolo tossicologico a causa di effetti quali il potenziamento, la classificazione del preparato tiene conto di tali effetti,**
- *che una valutazione convenzionale porterebbe a sopravvalutare il pericolo tossicologico causa di effetti quali l'antagonismo, la classificazione del preparato tiene conto di tali effetti.*

Un secondo aspetto cruciale della medesima nota è la cosiddetta **regolamentazione del pH**, ossia il fatto che:

“NB: la semplice applicazione del metodo convenzionale ai preparati contenenti sostanze classificate come corrosive o irritanti può portare a errori per eccesso o per difetto della classificazione del rischio, se non si tiene conto di altri fattori pertinenti (ad esempio, pH del preparato). Pertanto, per la classificazione di corrosività, si prega di tenere conto delle osservazioni di cui al paragrafo 3.2.5, dell'allegato VI, della direttiva 67/548/CEE e dell'articolo 6.3, secondo e terzo trattino, della presente direttiva^{10.}”

La citata direttiva 67/548/CEE, all. VI; 3.2.5, 3° trattino)¹¹ prevede che “Una sostanza o un preparato sono considerati corrosivi anche nel caso in cui si possa prevedere il risultato, ad esempio in base a reazioni fortemente acide o alcaline rivelate, rispettivamente, da un $pH \leq 2$ oppure, in caso di reazioni fortemente alcaline, $\geq 11,5$. Tuttavia, quando la classificazione è basata sui valori estremi del pH, è possibile tenere

¹⁰ Nota integrata alle tabelle IV e IVA dell'allegato II della direttiva 1999/45/CE dall'art. 1, punto 3 della direttiva 2001/60/CE.

¹¹ Il Reg. (CE) n. 1272/2008 al punto 3.2.2.2. dell'Allegato I prevede criteri di classificazione pressoché analoghi.

conto anche della riserva acido-alcalina¹². Se tale riserva indica che la sostanza o il preparato in questione potrebbe non essere corrosivo occorre procedere ad ulteriori analisi per ottenere dati a conferma, di preferenza ricorrendo ad un adeguato saggio in vitro convalidato. La riserva acido-alcalina non basta da sola per classificare sostanze o preparati come non corrosivi”.

Campo d'applicazione della “regolamentazione del pH” - Principio

In base a quanto specificato nelle premesse in merito al collegamento tra normativa sui rifiuti (per quanto attiene la classificazione) e quella sulle sostanze e preparati e circa la regolamentazione del pH per la caratteristica di pericolo corrosivo, i rifiuti con un valore estremo del pH (≤ 2 oppure $\geq 11,5$) e con più di una componente acida o basica, per i quali non sia già stata evidenziata la pericolosità per effetto corrosivo o irritante in base a quanto previsto dall'allegato D (ossia in base alla concentrazione di sostanze corrosive o irritanti presenti nel rifiuto che superano le soglie limite), devono essere valutati e classificati, per quanto attiene al loro effetto corrosivo, secondo le disposizioni della «regolamentazione del pH».

La «regolamentazione del pH» si applica esclusivamente per la determinazione dell'azione corrosiva.

Per un'eventuale determinazione dell'azione irritante dei rifiuti con valori estremi del pH conformemente al metodo convenzionale si deve invece tener conto dell'articolo 6(3) secondo trattino della direttiva sui preparati 1999/45/CE, che specifica che l'applicazione del metodo convenzionale (calcolo¹³ delle concentrazioni di sostanze corrosive o irritanti presenti) può comportare errori per difetto nella valutazione della pericolosità di preparati/rifiuti contenenti sostanze classificate come «corrosive» o «irritanti». Ciò può accadere in particolare quando i rifiuti presentano valori estremi del pH (≤ 2 oppure $\geq 11,5$). Pertanto anche nel caso dell'irritante il diritto CE vigente prevede accertamenti sperimentali¹⁴ e rinvia alla direttiva sulle sostanze pericolose 67/548/CEE, all. VI, 3.2.5., 3° trattino (qui di seguito designata come “**regolamentazione del pH**”).

La posizione espressa dalla Commissione Europea

PREPARATI CORROSIVI - Position paper della Commissione europea del 18 settembre 2007¹⁵.

Un ulteriore passaggio cruciale è stato introdotto dal Position Paper della CE che ha gerarchizzato metodo convenzionale (chimico) e regolamentazione del pH, dando a quest'ultimo un peso prevalente rispetto al primo.

La Commissione Europea, Imprese e industria Direzione Generale, Prodotti chimici, metalli, industrie del settore forestale e tessile, Chimica, è intervenuta sulle problematiche relative ai preparati pericolosi

¹² J.R. Young, M.J.How, A.P. Walker and W.M.H. Worth (1988), "Classification as corrosive or irritant to skin of preparations containing acidic or alkaline substances, without testing on animals", Toxic. In Vitro 2(1): pagg. 19-26.

¹³ La concentrazione delle sostanze classificate corrosive o irritanti secondo l'allegato I (sostituito dalla tab. 3.2 del Reg. CE 1272/2008 e s.i.m.) della dir. 67/548/CEE non supera le concentrazioni limite generali di cui alla dir. 1999/45/CE.

¹⁴ Cfr. Direttiva sui preparati 1999/45/CE adeguata con Direttiva 2001/60/CE, all. II, parte B, note alle tabelle IV e IVA.

¹⁵ Il documento è scaricabile dal sito Position paper on the classification and labelling of preparations with extreme pH values ($11.5 < \text{pH} < 2$) (documento in lingua inglese).

caratterizzati da pH estremi con particolare riferimento alla procedura di classificazione prevista al punto 3.2.5 dell'Allegato VI della direttiva 67/548/CE e al Nota Bene in calce alle Tabelle IV e IVA dell'Allegato II della Direttiva 1999/45/CE.

In conclusione, ai fini della classificazione di un preparato con pH estremo ($11,5 < \text{pH}$ e $\text{pH} < 2$), la Commissione Europea si è espressa in questi termini:

"Il pH estremo prevale non solo rispetto al risultato derivante dal metodo di calcolo basato sui limiti percentuali generici assegnati alle categorie di pericolo delle sostanze costituenti il preparato, ma anche rispetto ai limiti specifici eventualmente assegnati alle singole sostanze.

Quindi, anche se il limite specifico porterebbe ad una classificazione meno severa, se il pH è ≤ 2 oppure $\geq 11,5$ comunque si classifica C R35, a meno che non si decida di confutare questa classificazione con la determinazione della riserva acida/alcalina, alla quale deve poi seguire il test in vitro".

Il parere dell'ISS sulla classificazione dei rifiuti pericolosi corrosivi e irritanti

L'Istituto Superiore di Sanità (ISS) nel proprio **parere** espresso in data 16/05/2008¹⁶ avente per oggetto ***"D.Lgs. 152/2006, parte IV – Richiesta parere sulla classificazione dei rifiuti pericolosi corrosivi e irritanti"*** e quindi **specifico alla materia della classificazione dei rifiuti pericolosi caratterizzati da pH estremo** tratta dell'argomento dei rifiuti esibenti pH estremo con particolare riferimento alla determinazione della riserva acida o alcalina mediante il metodo di J.R. Young et.al.¹⁷ e sui saggi in vitro per la corrosione cutanea e l'irritazione cutanea¹⁸.

In particolare l'ISS nel caso di rifiuti ove la concentrazione di sostanze pericolose presenti sia inferiore alla concentrazioni limite previste nell'Allegato D, parte IV del D.Lgs. 152/2006, ma sia noto che essi esibiscono un pH estremo, ritiene che non sia possibile classificare detto rifiuto comunque non pericoloso, bensì sarà necessario procedere con la determinazione della riserva alcalina e, se necessario, ai test in vitro.

Nel parere in estrema sintesi in merito alla **classificazione di rifiuti esibenti pH estremo** si esprimono le seguenti considerazioni:

- la determinazione della riserva acida o alcalina è prevista per confermare il potere corrosivo;
- un risultato della riserva alcalina inferiore al valore necessario per la classificazione come corrosivo rende necessario lo svolgimento di ulteriori prove mediante test di corrosione in vitro;
- un risultato positivo di corrosione in vitro porta all'applicazione della classificazione di corrosivo, mentre al contrario un risultato negativo non esclude la possibilità che il rifiuto esibisca comunque caratteristica di irritante e quindi è richiesto un test di irritazione in vitro che però lo stesso ISS considera non del tutto affidabile¹⁹;

¹⁶ Documento citato.

¹⁷ Documento citato.

¹⁸ Vedi precedente punto relativo a "Regolamentazione del pH" (dir. 67/548/CEE, all. VI; 3.2.5, 3° trattino).

¹⁹ Vedi punto successivo relativo a "Le problematiche relative ai saggi in vitro".

Pertanto conclude che qualora il calcolo della riserva acida/alcalina faccia escludere il potere corrosivo, ma faccia supporre un potere irritante, in base al pH estremo esibito, **si ritiene opportuna la classificazione come irritante in via cautelativa, con frasi di rischio R36 "irritante per gli occhi" R38 "irritante per la pelle".**

PROPOSTA OPERATIVA

Campo di applicazione

La classificazione del rifiuto come pericoloso o non pericoloso, indispensabile ai fini del corretto recupero/smaltimento, si basa sulla sua origine (il rifiuto è classificato pericoloso unicamente in ragione dell'attività produttiva che lo ha generato, senza necessità di verifiche analitiche) o sul contenuto di sostanze pericolose (determinato a seguito dell'analisi di laboratorio). L'analisi di laboratorio risulta quindi indispensabile per l'attribuzione dei codici "a specchio" per cui si richiede di confrontare i dati di laboratorio con i valori limite imposti dalla normativa; nel caso in specie per i rifiuti esibenti pH estremo con concentrazioni di sostanze pericolose corrosive od irritanti inferiori alle CL di cui all'All. D parte IV del D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii.

Sulla base delle risultanze del tavolo di lavoro si ritiene che per la classificazione dei rifiuti ove la determinazione delle concentrazioni delle sostanze pericolose presenti sia inferiore alle concentrazioni limite (CL) previste nell'allegato D alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006 e s.i.m. che però esibiscono valori di pH estremi sia proponibile la seguente procedura operativa.

1. Determinazione della riserva acido-alcalina

Per rifiuti che, in base a quanto precedentemente esposto, rientrano nel campo d'applicazione della "regolamentazione del pH", l'effetto tampone è determinato conformemente al metodo di Young et al.²⁰.

- ✓ Se il risultato è incluso nel settore "corrosivo", il preparato deve essere classificato come "corrosivo" con caratteristica di pericolo H8 "corrosivo" (frase di rischio R35) conformemente alla direttiva 67/548/CEE e all'allegato I alla parte IV del D.lgs. n. 152/2006 e s.i.m..
- ✓ Se il risultato è al di fuori del settore "corrosivo", conformemente alla "regolamentazione del pH" sono necessari ulteriori accertamenti, in particolare deve essere eseguito un saggio in vitro convalidato.
- ✓ Se si rinuncia al test in vitro il rifiuto va classificato pericoloso con caratteristica di pericolo H8 "corrosivo" (frase di rischio R35).

²⁰ Vedi nota 18.

2. Saggio in vitro e caratteristica irritante.

I saggi in vitro convalidati, i cui risultati possono essere utilizzati per la classificazione, sono reperibili nell'allegato del regolamento (CE) 440/2008 sotto B.40 (saggio di resistenza elettrica transcutanea) e B.40bis (test che utilizza un modello di cute umana) a cui può essere aggiunto anche il metodo B46 (irritazione cutanea in vitro: test su modello di epidermide umana ricostruita) e ogni altro metodo validato a livello internazionale da ECVAM.

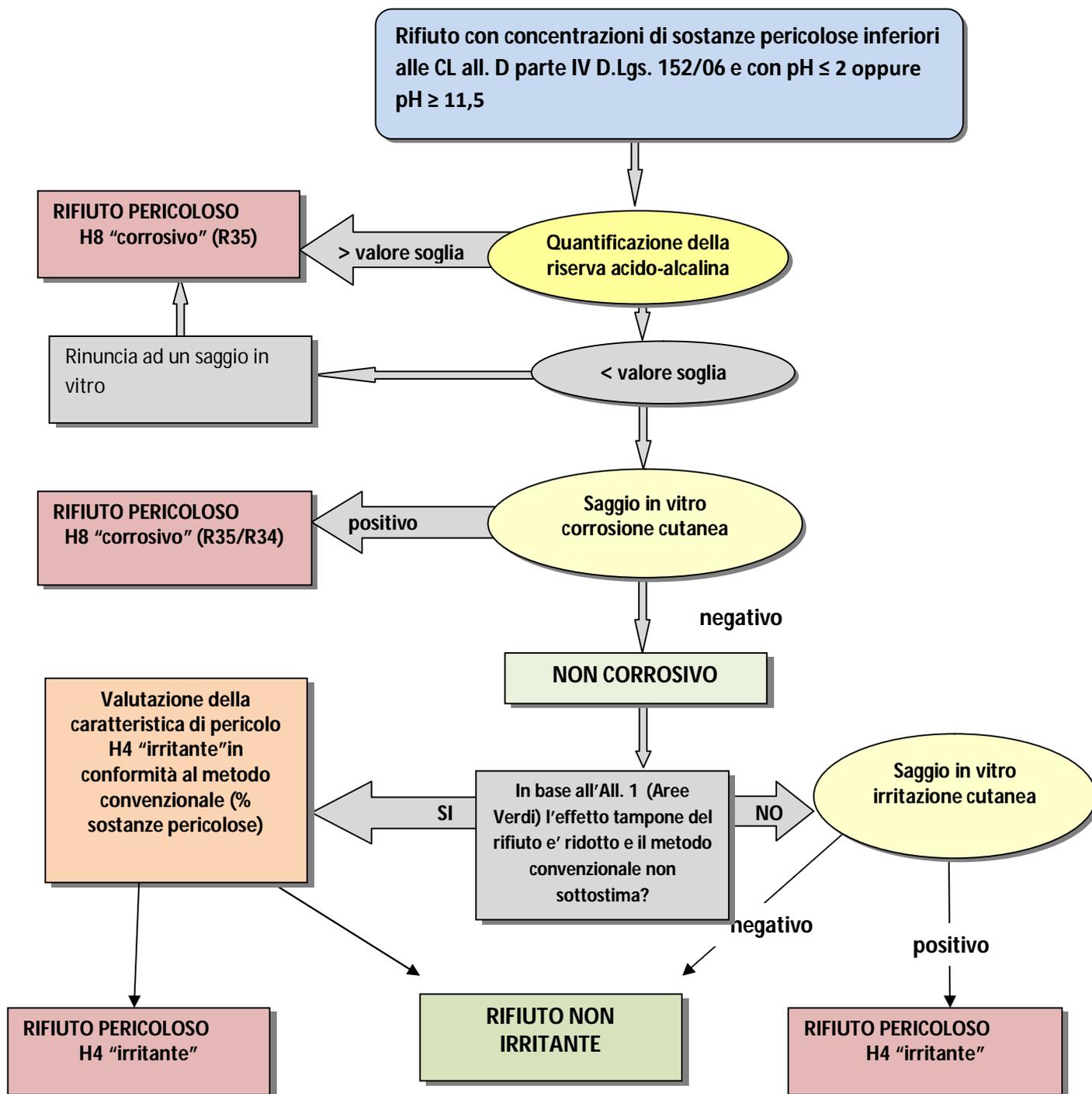
- ✓ Se il saggio in vitro per il potere corrosivo **risulta positivo**, il preparato deve essere classificato come “corrosivo H8 con R35” o “corrosivo H8 con R34” a seconda della capacità del metodo di rilevare la differenza. Se il metodo non permette alcuna differenziazione, il preparato deve essere classificato come “corrosivo H8 con R35”.
- ✓ Se il risultato del saggio è **negativo**, il **rifiuto non è classificato corrosivo H8**
- ✓ La successiva valutazione dell'effetto irritante, caratteristica di pericolo H4, è valutata di norma utilizzando un test in vitro, **a meno che non sia stato riscontrato un ridotto effetto tampone** della riserva acido-alcalina²¹. In questo caso l'effetto irritante si valuta conformemente al metodo convenzionale (% di sostanze pericolose)²², a meno che, tenuto conto dell'art. 6(3) secondo trattino della direttiva sui preparati 1999/45/CE, non si supponga, sulla base delle informazioni acquisite per la caratterizzazione di base che una valutazione convenzionale, seppur negativa, porterebbe a sottovalutare il pericolo tossicologico di “irritante”. In quest'ultimo caso si deve effettuare comunque un test di irritazione cutanea in vitro. Il ridotto effetto tampone della riserva acido-alcalina può essere stabilito in base alle indicazioni del grafico riportato nell'allegato 1 al presente documento.

Il diagramma operativo che illustra la procedura di classificazione dei rifiuti che esibiscono pH estremo è il seguente:

²¹ Diagramma secondo Young et al., vedi allegato 1 al presente documento.

²² Vedi nota (*) della Tab. IV, dell'Allegato II della Dir. 1999/45/CE riportata nel testo a pag. 11.

DIAGRAMMA PROCEDURA OPERATIVA CLASSIFICAZIONE RIFIUTI CON pH ESTREMO



(#) Vedi nota (*) della Tab. IV, dell'Allegato II della Dir. 1999/45/CE riportata nel testo a pag. 13.

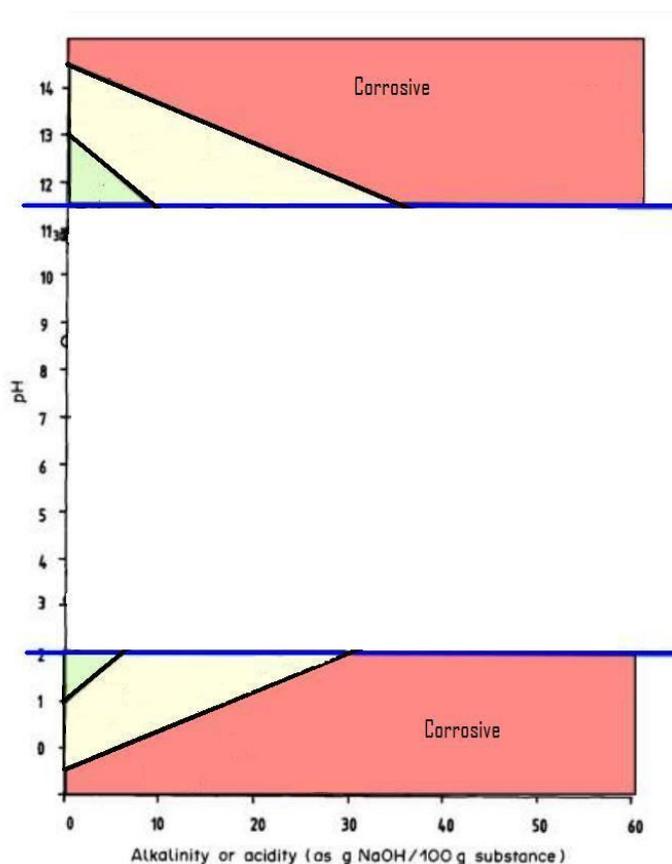
NB: Restano comunque soggette a valutazione le altre caratteristiche di pericolo di cui all'All. I alla parte IV del D.Lgs. n. 152/2006

ALLEGATO 1 – Determinazione della riserva acido-alcalina

Per i rifiuti che, in base a quanto esposto in precedenza nel documento, rientrano nel campo di applicazione della “regolamentazione del pH”, la conferma dell’azione corrosiva o la valutazione dell’effetto tampone è determinato conformemente al metodo di Young et al., 1988.

La quantità di acido/base utilizzata per la titolazione è convertita in grammi equivalenti di NaOH e può essere riportata nel diagramma in funzione del valore di pH.

Diagramma secondo Young et al.



Legenda:

Linee blu: Limiti del campo dei pH estremi ($\text{pH} < 2$; $\text{pH} > 11.5$)

Aree rosse: i rifiuti sono classificati come corrosivi H8 senza necessità di test (conferma).

Aree gialle: si applicano i test in vitro per la valutazione della caratteristica H8 “corrosivo” ed eventualmente, in caso di “non corrosività”, i test per la valutazione della caratteristica H4 “irritante”

Aree verdi: l’uso del test in vitro per irritazione cutanea per la classificazione come H4 “irritante” può essere escluso e sostituito dal metodo convenzionale, qualora quest’ultimo non sottostimi l’effetto tossicologico.