



Republika Srbija
Ministarstvo poljoprivrede
i zaštite životne sredine



Klasifikacija smeša – praktična primena

Procena opasnosti smeše i komuniciranje njenog bezbednog korišćenja. Saveti za formulatere i uvoznike.

6. maj 2015.

Vesna Milovanović

Grupa za klasifikaciju, procenu opasnosti i saopštavanje opasnosti od hemikalija i biocidnih proizvoda
Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine



Višestepeni pristup klasifikaciji smeša

1. Dostupni podaci o samoj smeši

Novo!

2. Načela premošćavanja

Najčešće se koristi:

3. Klasifikacija bazirana na opasnostima pojedinačnih sastojaka i njihovih koncentracija



1. *Odgovarajući, pouzdani i naučno potvrđeni podaci su dostupni za samu smešu* → koristiti podatke za klasifikaciju

Napomena: obično je potrebna procena stručnjaka

2. **Načela premošćavanja** – samo kada su *odgovarajući, pouzdani i naučno potvrđeni* podaci dostupni za slične ispitane smeše i pojedinačne sastojke.

Napomene:

- Ispitivanja na životinjama treba izbegavati.
- Dostupni podaci o supstancama i smešama iz ispitivanja moraju biti zasnovani na ispitivanjima koja su izvedena metodama validiranim za tu svrhu.

Najčešće se koristi:

3. Klasifikacija na osnovu opasnosti **pojedinačnih sastojaka** i njihovih koncentracija



Načela premoščavanja – samo za opasnosti po zdravlje i životnu sredinu

Načelo premoščavanja	Primenljivost
Razblaživanje Šaržna proizvodnja Mala promena sastava Veoma slične smeše	Sve klase opasnosti
Aerosoli	Nije primenljivo za karc, mut, toks. po repr, opasnost od aspiracije ili opasnost po živ. sred.
Koncentracija veoma opasnih smeša Interpolacija u okviru jedne kat. toksičnosti	Nije primenljivo na karc, mut, toks. po repr.

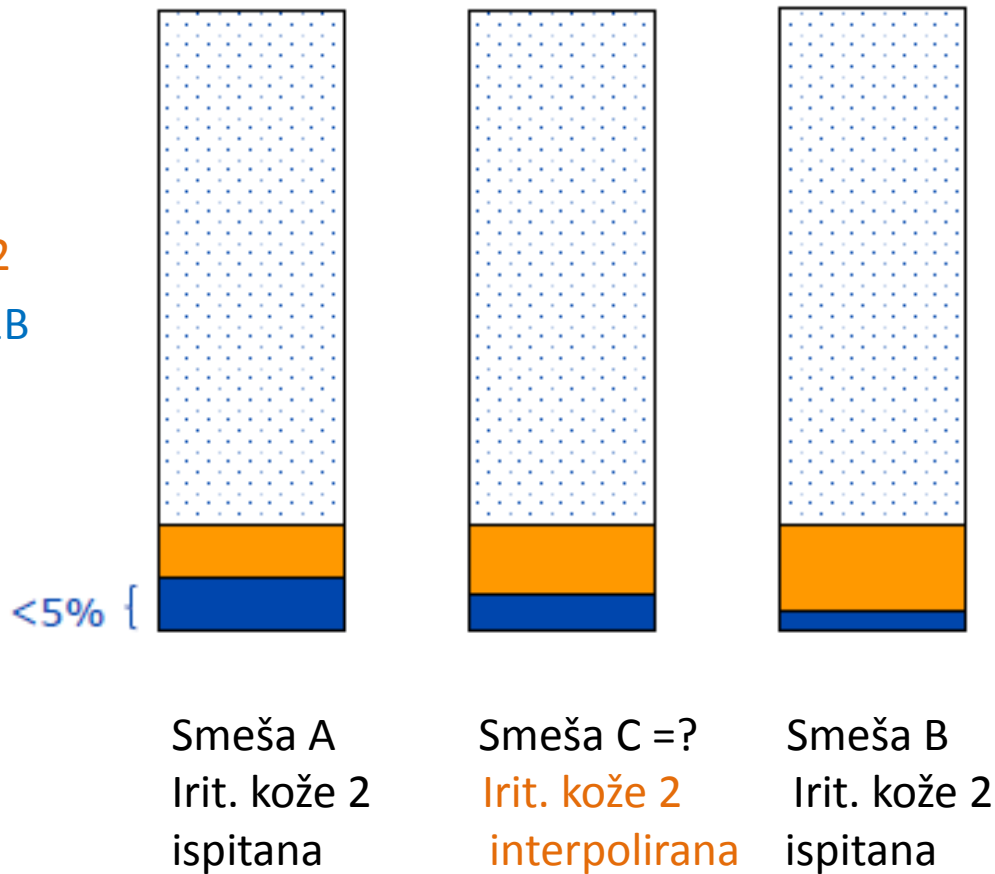
→ **Jednostavne smeše ili jednostavne promene smeše**



Interpolacija

Narandžasto: Iritacija kože 2

Plavo: Korozivno ošt. kože 1B





Višestepeni pristup klasifikaciji smeša

1. Dostupni podaci o samoj smeši
2. Načela premošćavanja

Najčešće se koristi:

3. Klasifikacija bazirana na opasnostima **pojedinačnih sastojaka** i njihovih koncentracija

- Uglavnom jedini pristup za smeše koje sadrže supst. klasifikovane prema **karcinogenosti, mutagenosti, ili toksičnosti po reprodukciju**, i jedini pristup za svojstva **bioakumulacije i biodegradacije** i za **Opasno po ozonski omotač**
- U praksi, takođe za smeše koje sadrže senzibilizatore



Klasifikacija na osnovu sastojaka

Specifična / Opšta granična koncentracija / M-faktori

Granične koncentracije: koncentracije supstanci u smeši koje doprinose klasifikaciji smeše za određenu opasnost.

M-faktori: uspostavljeni da daju povećan značaj supstancama klasifikovanim kao Opasno po vodenu živ. sred. akutno 1 ili hronično 1 kada se smeša klasifikuje za opasnosti po vodenu živ. sred.

Opšte granične vrednosti

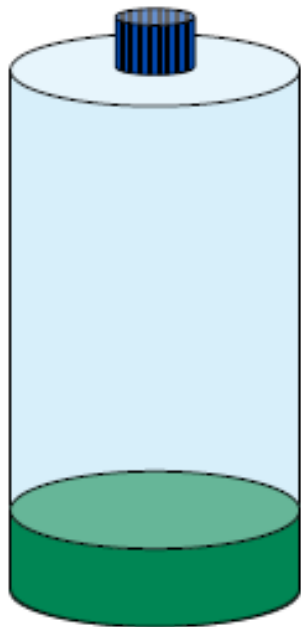
Minimalne koncentracije supstanci koje *treba uzeti u obzir* za klasifikaciju u smeši, čak i ako one NE doprinose direktno klasifikaciji smeše.

Aditivnost

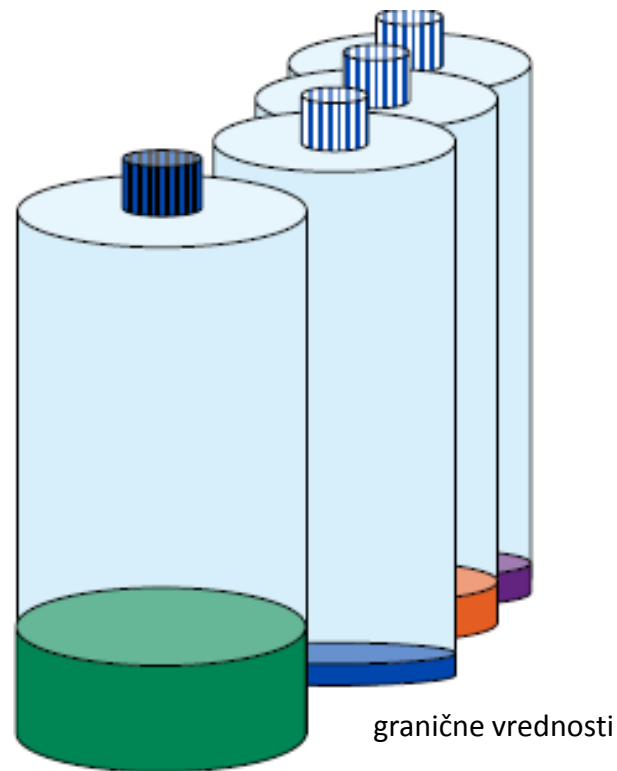
Sumiranje koncentracija svih različitih sastojaka klasifikovanih za određenu opasnost, koje mogu da doprinesu klasifikaciji u određene klase opasnosti po zdravlje i obe po živ. sredinu.



Klasifikacija na osnovu sastojaka



specifična/opšta granična koncentracija



aditivnost

granične vrednosti



Šta su granične vrednosti?

Opšta granična koncentracija

- Primeniti na supstance klasifikovane kao **opasne za ozonski omotač** i za sve opasnosti po **zdravlje osim akutne toksičnosti**.
- Aktuelne opšte granične konc. su navedene u Pravilniku o klasifikaciji* za svaku primenljivu opasnost.

Specifična granična koncentracija

- ima prednost u odnosu na opšte g.k. – **moraju** se primeniti za sve supst. sa Spiska klasifikovanih supstanci**
- primenljive su na većinu opasnosti po zdravlje
- **Spec. g.k. niže od opštih moraju se** odrediti ukoliko podaci to opravdavaju.
- u **posebnim slučajevima**, može se odrediti spec. g.k. **viša** od opšte g.k.

*Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i oglašavanju hemikalije i određenog proizvoda u skladu sa Globalno harmonizovanim sistemom za klasifikaciju i obeležavanje UN („Sl. Glasnik RS“, br 105/13)

** Pravilnik o spisku klasifikovanih supstanci



Opšte granične vrednosti

Minimum koncentracija supst. koje je potrebno uzeti u obzir za klasifikaciju smeše kada se primenjuje aditivnost, čak i ako NE doprinose direktno klasifikaciji smeše.

KLASE OPASNOSTI	OPŠTE GRANIČNE VREDNOSTI
Akutna toksičnost:	
- kategorije 1 - 3	0,1%
- kategorija 4	1%
Korozivno oštećenje kože/iritacija kože	1% ⁽¹⁾
Teško oštećenje oka/iritacija oka	1% ⁽²⁾
Opasnost po vodenu životnu sredinu	
- akutna, kategorija 1	0,1% ⁽³⁾
- hronična, kategorija 1	0,1% ⁽³⁾
- hronična, kategorije 2 - 4	1%

Ove minimalne koncentracije se primenjuju, osim ako ne postoji pretpostavka da sastojak prisutan u < 1 % (1,2) ili 0,1 % (3) i dalje može biti relevantan za klasifikaciju smeše.



Aditivnost (1/2)

Za pojedine klase opasnosti po zdravlje i obe za živ. sr., koncentracije svih različitih sastojaka klasifikovanih za određenu opasnost mogu doprineti klasifikaciji za tu opasnost.

- Razmotriti Opšte granične vrednosti
- Primenljivo samo za pojedine klase opasnosti – npr. nije primenljivo za karc, mut, toks. po repr.
- Nije primenljivo u svim slučajevima za neke opasnosti
 - Npr. sastojci čija hemijska svojstva čine ovaj pristup neizvodljivim, i koji su klasifikovani prema korozivnosti ili iritativnosti za kožu i oštećenje ili iritaciju oka



Aditivnost (2/2)

Klasa opasnosti	Referenca u Prilogu 1 Pravilnika*
Spec. toks. – JI 3 (iritacija respiratornih organa i narkotički efekat)	3.8.3.4.5.
Akutna toksičnost	3.1.3.6.
Korozivno oštećenje/iritacija kože	3.2.3.3.
Teško oštećenje oka/iritacija oka	3.3.3.3.
Opasnost od aspiracije	3.10.3.
Opasnost po vodenu životnu sredinu	4.1.3.5.5.

*Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i oglašavanju hemikalije i određenog proizvoda u skladu sa Globalno harmonizovanim sistemom za klasifikaciju i obeležavanje UN („Sl. Glasnik RS“, br 105/13)



Opšte granične koncentracije

(Opasnosti kod kojih se ne primenjuje aditivnost)

Klasifikacija sastojka		Kategorija		
		1, 1A ili 1B	2	
Mutagenost ili karcinogenost	1A ili 1B	$\geq 0,1\%$	-	
	2	-	$\geq 1,0\%$	
Toks. po reprodukciju	1A ili 1B	$\geq 0,3\%$	-	
	2	-	$\geq 3,0\%$	
Spec. toks. (JI i VI)	1	$\geq 10\%$	$1,0\% \leq \text{koncentracija} < 10\%$	
	2	-	$\geq 10\%$	
Senzib. resp.	Čvrsto/tečno	1A	$\geq 0,1\%$	-
		1, 1B	$\geq 1,0\%$	-
	gas	1A	$\geq 0,1\%$	-
		1, 1B	$\geq 0,2\%$	-
Senzib. kože	1A	$\geq 0,1\%$	-	
	1, 1B	$\geq 1,0\%$	-	



Opšte granične koncentracije za korozivnost / iritativnost za kožu

(Tabela 3.2.3, Pravilnik*) – kada se primenjuje aditivnost

Zbir sastojaka klasifikovanih kao	Koncentracija sastojaka koja utiče na klasifikaciju smeše	
	Korozivno za kožu	Iritativno za kožu
	Kategorija 1 (videti napomenu)	Kategorija 2
Korozivno za kožu, kategorije 1A, 1B, 1C	≥ 5%	≥ 1% ali < 5%
Iritativno za kožu, kategorija 2		≥ 10%
(10 x Korozivno za kožu, kategorije 1A, 1B, 1C) + Iritativno za kožu, kategorija 2		≥ 10%

*Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i oglašavanju hemikalije i određenog proizvoda u skladu sa Globalno harmonizovanim sistemom za klasifikaciju i obeležavanje UN („Sl. Glasnik RS“, br 105/13)



Primer: koroziv/iritans za kožu

Metoda sabiranja

Zbir koncentracija korozivnih sastojaka	x10
Zbir koncentracija iritanasa	x1

Smeša sa dva sastojka, jedan klasifikovan kao iritans, drugi za koji se pretpostavlja da je korozivan u koncentracijama ispod opšte granične vrednosti (1%).

	Koncentracija	Klasifikacija	Prilagodjavanje	Sabiranje
Sastojak A	7 %	Irit. kože 2	x 1	7 %
Sastojak B	0,5 %	Kor. kože	x 10	5 %
Ukupno opasnih sastojaka				12 %

(≥ 10 %, opšta granična za Irit. kože 2)

→ **IRIT. KOŽE 2**



Opšte granične koncentracije za teško oštećenje/iritaciju oka

(Tabela 3.3.3. Pravilnika*) – kada se primenjuje aditivnost

Zbir sastojaka klasifikovanih kao:	Koncentracija koja utiče na klasifikaciju smeše kao:	
	Ireverzibilni efekti na oko	Reverzibilni efekti na oko
	Kategorija 1	Kategorija 2
Efekti na oko, kat 1 ili Korozivno oštećenje kože, kat 1A, 1B, 1C	≥ 3%	≥ 1% ali < 3%
Efekti na oko, kat 2		≥ 10%
(10 x) Efekti na oko, kat 1) + Efekti na oko, kat2		≥ 10%
Korozivno oštećenje kože, kat 1A, 1B, 1C + Efekti na oko, kat 1	≥ 3%	≥ 1% ali < 3%
10 x (Korozivno oštećenje kože, kat 1A, 1B, 1C + Efekti na oko, kat 1) + Efekti na oko, kat 2		≥ 10%

*Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i oglašavanju hemikalije i određenog proizvoda u skladu sa Globalno harmonizovanim sistemom za klasifikaciju i obeležavanje UN („Sl. Glasnik RS“, br 105/13)



Formula aditivnosti za akutnu toksičnost

- **ATE** je procenjena vrednost akutne toksičnosti (**A**cute **T**oxicity **E**stimate) koja je:
 1. LD₅₀ ili LC₅₀ vrednost, ili (ako nije poznata)
 2. konvertovana vrednost iz Tabele 3.1.2. priloga iz ispitivanja ak. toks. ili klasifikacione kategorije
- **ATE** smeše se određuje izračunavanjem iz ATE vrednosti relevantnih sastojaka (za sva tri puta izlaganja)

$$\frac{100}{ATE_{smeše}} = \sum_n \frac{C_{sastojka}}{ATE_{sastojka}}$$

C – koncentracija
n – broj sastojaka



Primer 1: Aditivnost za akutnu toksičnost (1/2)

Smeša sa dva opasna sastojka

Pretpostavka je da smeša ne sadrži druge akutno opasne sastojke, i da su LD50 vrednosti izvedene korišćenjem peroralnog puta.

	Koncentracija	LD50 (mg/kg)	Klasifikacija
Sastojak 1	40%	400	Ak. toks. 4
Sastojak 2	12%	30	Ak. toks. 2



Primer 1: Aditivnost za akutnu toksičnost (2/2)

Uneti
vrednosti u
formulu:

$$\frac{100}{ATE} = \frac{40}{400} + \frac{12}{30}$$

Prema tome,
za smešu:

$$ATE = \frac{100}{\left(\frac{40}{400}\right) + \left(\frac{12}{30}\right)} = 200 \text{ mg/kg}$$

Rezultat: Pošto je dobijena ATE vrednost za smešu peroralnim putem u opsegu $50 < ATE \leq 300$ (mg/kg), smeša je klasifikovana kao **Ak. toks. 3; H301**



Primer 2: Aditivnost za akutnu toksičnost (1/2)

Smeša sa dva opasna sastojka

Pretpostavka je da smeša ne sadrži druge opasne sastojke, i da LD50 vrednosti peroralnim putem nisu poznate.

	Koncentracija	LD50 (mg/kg)	Klasifikacija	Konvertovana ATE (mg/kg)
Sastojak 1	40%	?	Ak. toks. 4	500
Sastojak 2	12%	?	Ak. toks. 2	5



Primer 2: Aditivnost za akutnu toksičnost (2/2)

U slučaju kada vrednosti LD50 nisu poznate, uneti konvertovane ATE vrednosti u formulu:

$$\frac{100}{ATE} = \frac{40}{500} + \frac{12}{5}$$

Prema tome, za smešu:

$$ATE = \frac{100}{\left(\frac{40}{500}\right) + \left(\frac{12}{5}\right)} = 40 \text{ mg/kg}$$

Rezultat: Pošto je dobijena ATE vrednost za smešu peroralnim putem u opsegu $5 < ATE \leq 50$ (mg/kg), smeša je klasifikovana kao **Ak. toks. 2; H300**



Šta sa smešom u smeši?

Primer: Kako je klasifikovana Smeša A?

Detalji:

- Smeša A sadrži 1% smeše B i 99% smeše C
- Smeša C nije opasna. Smeša B je klasifikovana kao Karc. 1B jer je 1% nje nečistoća koja je klasifikovana kao Karc. 1B, bez specifične granične konc. Opšta granična konc. za Karc. 1B je 0,1%.
- Drugi sastojci smeše B nisu karcinogeni.

Klasifikacija:

Pošto smeša A sadrži samo 0,01% supstance Karc. 1B, ona nije klasifikovana.



M-faktori za klasifikaciju opasnosti po životnu sredinu

Tabela 4.1.3. priloga Pravilnika*

M- faktori za visoko toksične sastojke smeše

Akutna toksičnost	M-faktor	Hronična toksičnost	M-faktor	
L(E)C ₅₀ vrednost u mg/l		NOEC vrednost u mg/l	NRD ⁽¹⁾ sastojci	RD ⁽²⁾ sastojci
0,1 < L(E)C ₅₀ ≤ 1	1	0,01 < NOEC ≤ 0,1	1	-
0,01 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,1	10	0,001 < NOEC ≤ 0,01	10	1
0,001 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,01	100	0,0001 < NOEC ≤ 0,001	100	10
0,0001 < L(E)C ₅₀ ≤ 0,001	1000	0,00001 < NOEC ≤ 0,0001	1000	100
0,00001 L(E)C ₅₀ ≤ 0,0001	10000	0,000001 < NOEC ≤ 0,00001	10000	1000
(progresija se nastavlja za faktor 10)		(progresija se nastavlja za faktor 10)		

(1) nije brzo razgradljivo (non-rapidly degradable - NRD)

(2) brzo razgradljivo (rapidly degradable - RD)

*Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i oglašavanju hemikalije i određenog proizvoda u skladu sa Globalno harmonizovanim sistemom za klasifikaciju i obeležavanje UN („Sl. Glasnik RS“, br 105/13)



Primer: Aditivnost za klasifikaciju opasnosti po živ. sredinu (1/3)

Metoda sabiranja

PODACI O KLASIFIKACIJI I KONCENTRACIJI SASTOJAKA					
	Opasnost po vod. živ. sred. - Akutna	M	Opasnost po vod. živ. sred. - Hronična	M	C (%)
Astralamid	Akutna 1	10	Hronična 1	10	1
Bestralamid	Akutna 1	1	Hronična 2	-	3
Castralamid	Nije klasifikovan	-	Nije klasifikovan	-	10
Dastralamid	Nije klasifikovan	-	Nije klasifikovan	-	10
Estralamid	Nije klasifikovan	-	Nije klasifikovan	-	10
Festralamid	Nije klasifikovan	-	Nije klasifikovan	-	66

M = M-faktor; C = koncentracija

(Primer iz CLP Guidance)



Primer: Aditivnost za klasifikaciju opasnosti po živ. sredinu (2/3)

Akutna opasnost po vodenu živ. sred. – metoda sabiranja

- Kada su dostupni podaci o klasifikaciji uključujući M-faktore i % sastojaka smeše.
- Klasifikovati za akutnu opasnost ako je: $\Sigma (\text{Vod.živ.sred.} - \text{ak.1} \times M) \geq 25\%$

$$C \times M$$

Zaključak za klasifikaciju prema akutnoj opasnosti po vod.živ.sred.

AA: C=1%, M=10

BA: C=3%, M=1

Korišćenjem klasifikacije sastojaka smeše: $(1 \times 10) + (3 \times 1) = 13$ (što je $< 25\%$)

Dakle, tvrdi se da **nije klasifikovana prema akutnoj opasnosti po vod.živ.sred.**



Primer: Aditivnost za klasifikaciju opasnosti po živ. sredinu (3/3)

Hronična opasnost po vodenu živ. sred. – metoda sabiranja

- Korak 1: Klasifikovati kao Hronično 1 ako je:
 $\Sigma (\text{Hronično } 1 \times M) \geq 25\%$ (ako nije, ići na Korak 2)
- Korak 2: Klasifikovati kao Hronično 2 ako je:
 $\Sigma (10 \times \text{Hronično } 1 \times M) + \Sigma (\text{Hronično } 2) \geq 25\%$ (ako nije, ići na Korak 3)
- Korak 3: Klasifikovati kao Hronično 3 ako je:
 $\Sigma (100 \times \text{Hronično } 1 \times M) + \Sigma (10 \times \text{Hronično } 2) + \Sigma (\text{Hronično } 3) \geq 25\%$ (ako nije, ići na Korak 4)
- Korak 4: Klasifikovati kao Hronično 4 ako je:
 $\Sigma (\text{Hronično } 1) + \Sigma (\text{Hronično } 2) + \Sigma (\text{Hronično } 3) + \Sigma (\text{Hronično } 4) \geq 25\%$

Zaključak za klasifikaciju prema hroničnoj opasnosti po vod.živ.sred.

Koristeći klasifikaciju sastojaka smeše:

Korak 1: $(1 \times 10) = 10$ (što je $< 25\%$), zato \rightarrow Korak 2.

Korak 2: $(10 \times 1 \times 10) + 3 = 103$ (što je $> 25\%$). Dakle, **klasifikovati kao**

Opasnost po vod. živ. sred. – hronično, kategorija 2



Rezime

- Koristiti sistematični pristup klasifikaciji smeša prema Pravilniku*.
- Uzeti u obzir sve dostupne podatke.
- U većini slučajeva, klasifikacija smeše se bazira na opasnostima pojedinačnih sastojaka i njihovih koncentracija.
- Koristiti dostupne vodiče i izvore.



Odgovarajuća klasifikacija, obeležavanje i pakovanje smeša imaju za cilj da obezbede njihovo bezbedno korišćenje

*Pravilnik o klasifikaciji, pakovanju, obeležavanju i oglašavanju hemikalije i određenog proizvoda u skladu sa Globalno harmonizovanim sistemom za klasifikaciju i obeležavanje UN („Sl. Glasnik RS“, br 105/13)



Hvala

vesna.milovanovic@eko.minpolj.gov.rs

*Webinar on mixtures classification and communicating safe use of chemicals
Nov 2014, Ari Karjalainen, Classification Unit, ECHA*