



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.4/2008/10
22 avril 2008

FRANÇAIS
Original: ANGLAIS

COMITÉ D'EXPERTS DU TRANSPORT DES
MARCHANDISES DANGEREUSES ET DU SYSTÈME
GÉNÉRAL HARMONISÉ DE CLASSIFICATION ET
D'ÉTIQUETAGE DES PRODUITS CHIMIQUES

Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits chimiques

Quinzième session
Genève, 9-11 juillet 2008
Point 2 b) de l'ordre du jour provisoire

MISE À JOUR DE LA DEUXIÈME ÉDITION RÉVISÉE DU SYSTÈME
GÉNÉRAL HARMONISÉ DE CLASSIFICATION ET D'ÉTIQUETAGE
DES PRODUITS CHIMIQUES (SGH)

Dangers pour la santé

Critères de classement des matières et des mélanges qui,
au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques

Communication de l'expert de la France*

Historique

1. Le Sous-Comité a décidé d'examiner les critères de classement des matières susmentionnées dans le cadre d'un groupe de travail dirigé par la France.
2. Entre 2003 et 2006, le groupe de travail s'est réuni à plusieurs reprises et a eu des échanges de messages électroniques.

* Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour la période 2007-2008, approuvé par le Comité à sa troisième session (voir les documents ST/SG/AC.10/C.4/24, annexe 2, point 2 b) i) et ST/SG/AC.10/34, par. 14).

3. Toutefois, aucun progrès notable n'a été accompli depuis, notamment parce que certains aspects de la question dépendaient de l'issue des travaux du groupe de travail sur les mélanges de gaz toxiques.
4. En outre, de nombreux experts qui étaient initialement associés à ces travaux ne siègent plus au Sous-Comité, tandis que de nouveaux experts, qui ne sont peut-être pas très au fait de ces travaux, sont devenus membres du Sous-Comité.
5. L'expert de la France souhaiterait présenter le dernier document que le groupe de travail a soumis au Sous-Comité (voir annexe). Bien que ce document soit rédigé sous la forme d'une proposition de nouveau texte, il n'est pas soumis au Sous-Comité pour adoption à ce stade. Il est présenté simplement parce qu'il donne un tableau fidèle et synthétique de l'approche examinée au sein du groupe de travail. Il ne devrait pas non plus être considéré comme un document approuvé par le groupe de travail.
7. Du reste, de nombreuses parties du présent document nécessitent une amélioration, compte tenu également de l'issue des travaux du groupe de travail sur les mélanges de gaz toxiques. Les observations relatives à de futurs travaux sont soulignées.
8. Étant donné que cette question est inscrite au programme de travail du Sous-Comité pour l'exercice biennal en cours, le Sous-Comité est invité:
 - a) À faire des observations et à prendre une décision sur la question de savoir si cette approche est encore approuvée;
 - b) À favoriser une participation plus active aux travaux futurs.

Annexe

**TRAVAUX DU GROUPE DE TRAVAIL SUR LES MATIÈRES QUI,
AU CONTACT DE L'EAU, DÉGAGENT DES GAZ TOXIQUES**

Prise en compte de la vitesse de dégagement comme critère de classement

1. À la fin de sa huitième session, le Sous-Comité d'experts a décidé de ne pas adopter la proposition de l'OCDE parue sous la cote ST/SG/AC.10/C.4/2003/9 et portant sur la toxicité activée par l'eau. Il a été convenu que la prise en compte du critère de la vitesse de dégagement des gaz serait examinée au cours de la période biennale 2005-2006. Cette décision implique des travaux menés selon deux axes:

- La définition de nouveaux critères de classement combinant les deux propriétés: CL_{50} et vitesse de dégagement;
- La définition de méthodes permettant de déterminer la vitesse de dégagement.

Le Sous-Comité a décidé de poursuivre les travaux sur cette question dans le cadre d'un groupe de travail dirigé par la France.

2. Pour estimer le danger posé par le dégagement de gaz toxiques, il faut considérer sur un pied d'égalité les deux propriétés: la toxicité aiguë des gaz (CL_{50}) et la vitesse de dégagement des gaz. Le présent document vise à expliquer pourquoi le paramètre «vitesse de dégagement» doit faire partie des critères de classement des matières et des mélanges qui, au contact de l'eau, libèrent des gaz toxiques, tout comme il a été pris en compte pour les matières et les mélanges qui, au contact de l'eau, libèrent des gaz inflammables.

a) Il faut évaluer l'intensité de la toxicité (par la mesure de CL_{50}), mais également la concentration de gaz toxiques dans l'atmosphère, et ce en fonction de la quantité de gaz dégagée en un temps donné et pour un volume donné. En d'autres termes, le danger vient de la capacité d'atteindre la CL_{50} dans un temps plus ou moins court;

b) D'une manière générale, on peut se demander comment il serait possible de savoir qu'une matière libère des gaz (toxiques ou non) au contact de l'eau si l'on ne procède pas à la mesure du débit des gaz;

c) Pour déterminer la toxicité des gaz, il faut, en plus de la mesure de la vitesse de dégagement, une analyse des gaz émis. La mesure des gaz émis figure également dans la méthode EC A.12 (quasiment identique à l'épreuve N.5 de la sous-section 33.4.1.4 du *Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU*), décrite dans la Directive 92/69/CEE¹, qui est utilisée pour déterminer si la réaction d'une matière avec l'eau ou l'air humide entraîne la formation, en quantités dangereuses, d'un gaz ou de plusieurs gaz très susceptibles de s'enflammer;

¹ (Directive 92/69/CEE de la Commission, du 31 juillet 1992, portant dix-septième adaptation aux progrès techniques de la Directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances dangereuses).

d) Le ferrosilicium peut être pris comme exemple. Il s'agit d'un alliage du type FeSi qui, au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques et/ou inflammables tels que l'arsine, la phosphine et/ou le dihydrogène (AsH_3 , PH_3 et H_2). Il est actuellement défini dans les Recommandations de l'ONU comme une matière qui, au contact de l'eau, dégage des gaz inflammables (division 4.3). En effet, par réaction chimique avec l'eau, il produit du dihydrogène. L'accidentologie indique que de l'arsine et de la phosphine sont également émises. Or, à partir de sa formule chimique, il n'est pas possible de prédire le dégagement de AsH_3 et PH_3 , étant donné que ces deux éléments (As et P) apparaissent dans le processus de fabrication sous la forme d'impuretés. Seule l'analyse des gaz permettrait de les détecter;

e) En outre, l'épreuve N.5 du *Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU* doit être complétée, compte tenu du fait que les concentrations de gaz présentant un danger de toxicité peuvent être extrêmement faibles.

3. L'expert de la France propose de modifier le projet de proposition de l'OCDE (ST/AG/AC.10/C.4/2003/9) sur les matières et les mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques. Ces propositions de modifications visent, d'une part, à inclure la vitesse de dégagement parmi les critères de classement et, d'autre part, à supprimer du document les parties concernant le classement des mélanges, en attendant les conclusions des travaux du Groupe de travail sur les mélanges de gaz toxiques. Le présent document a pour objet de reprendre les discussions au sein du groupe de travail susmentionné. Certaines parties de la présente proposition doivent être étoffées. Les observations sur cette question ainsi que les suggestions quant aux éléments des futurs travaux sont soulignées.

PROPOSITION DE NOUVEAU CHAPITRE 3.X

«MATIÈRES ET MÉLANGES QUI, AU CONTACT DE L'EAU, DÉGAGENT DES GAZ TOXIQUES

3.x.1 Objectif, fondement et applicabilité

3.x.1.1 Cette classe de danger sert au classement des matières ou mélanges qui, au contact de l'eau, libèrent des gaz toxiques. À l'état sec, ces matières ou mélanges ne dégagent pas de gaz possédant des propriétés toxiques dangereuses. Toutefois, ces matières ou mélanges peuvent entrer en contact avec de l'eau et présenter des dangers lorsqu'ils sont transportés, stockés, livrés et utilisés.

3.x.1.2 Le classement repose sur l'estimation de la toxicité aiguë (ETA) des gaz émis et peut prendre en compte la quantité de gaz émis et son évolution dans un temps donné (vitesse de dégagement des gaz libérés par les matières et mélanges, déterminée d'après la méthode décrite dans l'épreuve N.5 de la section 33.4.1.4 du *Manuel d'épreuves et de critères*). La toxicité d'un gaz mesure le danger pour la santé associé à ce gaz. La vitesse de dégagement du gaz mesure la réactivité de la matière à l'eau et, indirectement, la quantité de gaz toxiques pouvant être présents dans un temps donné.

3.x.1.3 Les gaz émis peuvent non seulement avoir des effets toxiques mais aussi être corrosifs. On trouvera aux paragraphes 3.1.2.6.5 et 3.1.4 du chapitre 3.1 des orientations pour l'étiquetage des gaz toxiques qui sont également corrosifs.

3.x.2 Définition

3.x.2.1 Matière ou mélange qui, au contact de l'eau à température ambiante, dégage un ou des gaz toxiques qui présentent un danger pour la santé humaine. Ces matières ou mélanges peuvent être solides ou liquides.

3.x.3 Catégories et critères de classement

3.x.3.1 *Matières*

Premier critère applicable aux matières ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques: Estimation de la toxicité aiguë du gaz émis

3.x.3.1.1 Une matière qui, au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques est classée dans l'une des cinq catégories, en fonction de la toxicité du gaz émis, comme indiqué dans le tableau 3.x.1 et les notes s'y rapportant.

Tableau 3.x.1: Premier critère applicable aux matières ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques

Catégorie du gaz toxique	Premier critère
	Estimation de la toxicité aiguë du gaz émis (voir notes 1 et 2)
1	≤100 ppm
2	≤500 ppm
3	≤2 500 ppm
4	≤5 000 ppm
5	La CL ₅₀ se situe dans l'intervalle équivalent de la DL ₅₀ orale et cutanée, c'est-à-dire 2 000-5 000 mg/kg de poids corporel (note 3)

NOTE 1: Voir la définition de l'estimation de la toxicité aiguë (ETA) au paragraphe 3.1.3.3 b).

NOTE 2: Dans ce tableau, les valeurs limites pour l'inhalation sont basées sur une exposition de quatre heures. Pour convertir les données sur la toxicité par inhalation obtenues pour des expositions d'une durée d'une heure, il faut les diviser par deux pour les gaz.

NOTE 3: Dans le chapitre 3.1, les valeurs numériques pour la catégorie 5 de la toxicité aiguë par inhalation n'ont pas été indiquées mais des doses "équivalentes" à l'intervalle 2 000 à 5 000 mg/kg de poids corporel par voie orale ou cutanée sont spécifiées. La valeur indiquée ci-après sert d'orientation pour déterminer la dose équivalente pour les gaz: 5 000 ppm à 12 500 ppm.

Deuxième critère applicable aux matières ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques: Estimation de la vitesse de dégagement du gaz

3.x.3.1.2 Une matière qui, au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques est également classée en fonction de la vitesse de dégagement du gaz, telle que déterminée par l'épreuve N.5 susmentionnée, qui doit être prise en compte tant pour les matières que pour les mélanges.

OBSERVATIONS:

Dans le cadre de l'épreuve N.5, destinée à mesurer la vitesse de dégagement de gaz inflammables, le volume du gaz émis est mesuré dans tous les cas qui conviennent.

Dans le cas de gaz toxiques, de petites quantités de gaz peuvent être dégagées. Il faut alors mettre au point des mesures de très importantes vitesses de dégagement des gaz (permettant la mesure d'une concentration de gaz toxiques de 1 ppm, par exemple). On pourrait effectuer ces mesures en utilisant par exemple:

- Une enceinte (pour mesurer le volume de gaz à partir de la détermination de la hausse de la pression dans l'enceinte);
- Un débitmètre (mesure du volume de gaz en temps réel).

Dans le cas d'un gaz toxique, de petites quantités de gaz peuvent être dégagées. La durée de la mesure de la vitesse de dégagement du gaz peut également être portée à X jours, jusqu'à un maximum de cinq jours (dans l'épreuve N.5 concernant les gaz inflammables, la durée est de sept heures; si la vitesse de dégagement fluctue ou augmente après sept heures, la durée de mesure doit être prolongée jusqu'à un maximum de cinq jours).

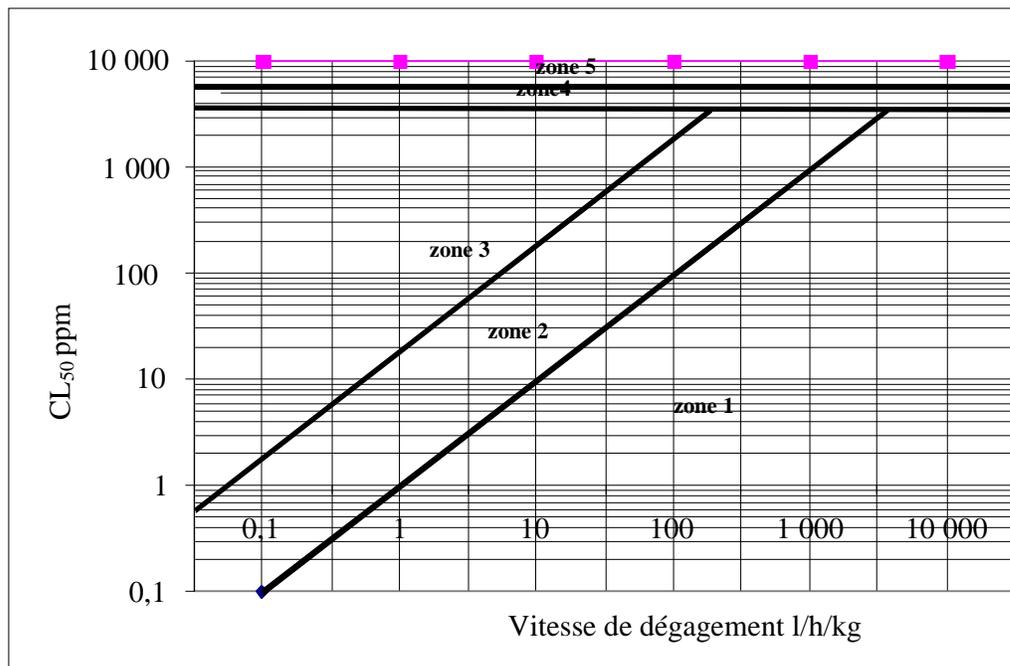
**Combinaison de critères applicables aux matières et mélanges qui,
au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques**

3.x.3.1.3 Une matière qui, au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques, est classée dans l'une des cinq catégories en fonction de la toxicité du gaz émis et de la vitesse de dégagement du gaz, comme indiqué dans la figure 3.x.1 et dans les notes s'y rapportant. Ainsi, les cinq catégories de danger sont déterminées selon le temps nécessaire pour atteindre la CL₅₀ indiquée au tableau 3.x.1 (notes 4 et 5).

3.x.3.1.4 La figure 3.x.1 définit la relation entre la vitesse de dégagement du gaz (coordonnées X) et la CL₅₀ (ordonnées). Les deux critères – toxicité du gaz émis (CL₅₀) et vitesse de dégagement – concernant une matière donnée seront définis par un point sur la figure. Le classement de la matière est donné par la position de ce point dans l'une des cinq zones de la figure.

Catégorie	Zone
1	Zone 1
2	Zone 2
3	Zone 3
4	Zone 4
5	Zone 5

Figure 3.x.1: Critères applicables aux matières et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques



NOTE 4: Ce diagramme utilise la vitesse de dégagement se trouvant uniquement dans les limites de la toxicité, à savoir en dessous d'une CL_{50} de 2 500 ppm (catégorie 3), selon la définition figurant au tableau 1. Ainsi, la vitesse de dégagement permet de prendre en compte les dangers liés aux matières qui dégagent des gaz toxiques selon un débit faible et des gaz faiblement toxiques selon un débit élevé. L'introduction du critère de classement que constitue la vitesse de dégagement n'entraîne pas une réduction du niveau de la protection. Celle-ci est plus élevée pour les matières ayant une forte vitesse de dégagement.

NOTE 5: Les vitesses de dégagement utilisées dans le cas des matières et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques ne sont pas automatiquement identiques à celles utilisées dans le cas des matières et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. Il est nécessaire de proposer des valeurs limites pour le débit des gaz.

3.x.3.2 Classement des mélanges

OBSERVATIONS: Cette partie de la proposition devra être étoffée en fonction des conclusions des travaux du groupe de travail sur les mélanges de gaz toxiques.

3.x.4 Communication du danger

3.x.4.1 Des considérations générales et particulières concernant les prescriptions d'étiquetage sont énoncées dans le chapitre 1.4. L'annexe 2 contient des tableaux récapitulatifs concernant le classement et l'étiquetage. L'annexe 3 contient des exemples de conseils de prudence et de pictogrammes qui peuvent être utilisés lorsqu'ils sont acceptés par l'autorité compétente.

Le tableau 3.x.2 ci-après présente les éléments d'étiquette des matières et mélanges classés, en raison des dangers de toxicité par inhalation qu'ils présentent en cas de contact avec l'eau, dans les catégories 1 à 5 sur la base des critères énoncés dans le présent chapitre.

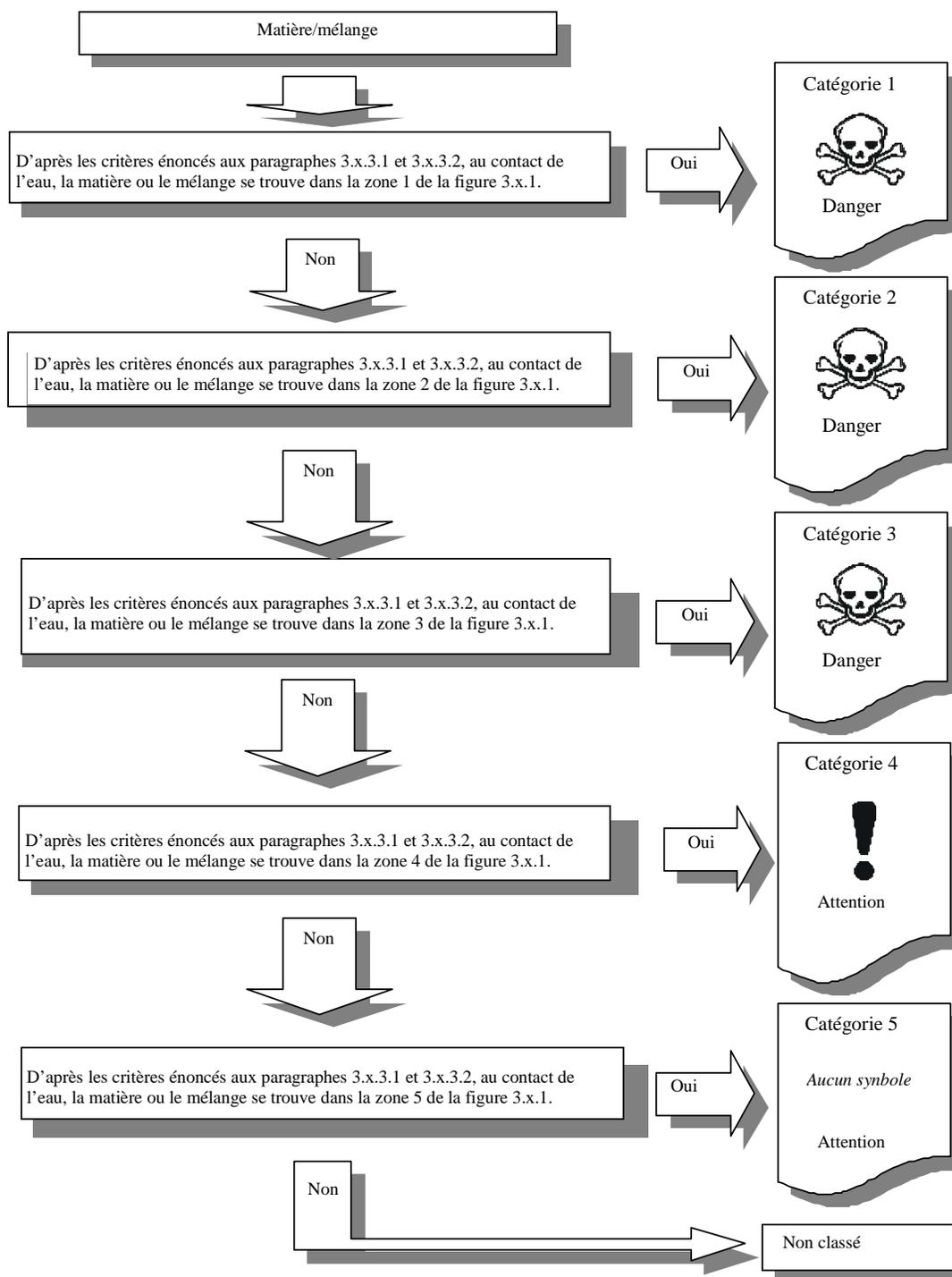
Tableau 3.x.2: Éléments d'étiquette pour les matières ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz toxiques

	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3	Catégorie 4	Catégorie 5
Symbole	Tête de mort et tibias croisés	Tête de mort et tibias croisés	Tête de mort et tibias croisés	Point d'exclamation	<i>Aucun symbole</i>
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention	Attention
Mention de danger	Au contact de l'eau, libère des gaz mortels en cas d'inhalation	Au contact de l'eau, libère des gaz mortels en cas d'inhalation	Au contact de l'eau, libère des gaz mortels en cas d'inhalation	Au contact de l'eau, libère des gaz mortels en cas d'inhalation	Au contact de l'eau, libère des gaz mortels en cas d'inhalation

3.x.5 Diagramme de décision

3.x.5.1 Le diagramme de décision exposé ci-après ne fait pas partie du système général harmonisé de classement, mais il est donné ici en tant qu'aide à la décision. Il est vivement recommandé que la personne responsable du classement étudie les critères avant et durant l'application de cette procédure de décision.

3.x.5.1.1 *Diagramme de décision pour la toxicité activée par l'eau*



Amendements qui en découlent: L'annexe 1 (attribution des éléments d'étiquette) et l'annexe 2 (tableaux récapitulatifs concernant le classement et l'étiquetage) du SGH devraient être complétées en conséquence.».