



HAL
open science

L'étiquetage et la classification au service de la sécurité des stockages

Guy Marlair

► **To cite this version:**

Guy Marlair. L'étiquetage et la classification au service de la sécurité des stockages. Séminaire EFE "Stockage et Entreposage de Produits Toxiques", Dec 1998, Paris, France. ineris-00972150

HAL Id: ineris-00972150

<https://ineris.hal.science/ineris-00972150>

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'étiquetage et la classification au service de la sécurité des stockages

par G. MARLAIR (*)

Séminaire EFE « Stockage et entreposage de produits toxiques »
Paris, 16/17 décembre 1998

1 INTRODUCTION

En Europe, l'étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses apposé sur les conditionnements des produits concernés est régi sur la base d'accords communautaires depuis plus de 25 ans (1)

Il constitue d'abord et avant tout la première information, essentielle et concise, fournie à l'utilisateur, renseignant sur les dangers intrinsèques et les précautions à prendre lors de l'utilisation.

Cet étiquetage se veut également (depuis les années 1980) un maillon important dans la prévention du risque induit à l'environnement. (*phrases de risques R50 à R59,...*).

Le contenu de l'étiquetage dépend de la classification du produit au regard de classes ou catégories de dangers.

En France, comme dans de nombreux pays européens ou d'outre-Atlantique, les dispositions réglementaires concernent tant les produits à usage professionnel (code du travail : articles R 231-6, R231-51 à R251-58-2) que de nombreux produits à usage "grand public" (code de la Santé Publique, article R5152...). Nous cadrerons principalement notre réflexion sur les produits industriels.

En dehors de cette réglementation de base, traduction en droit français de la directive européenne 67/548/CEE et de ses multiples modifications (7^e amendement) et adaptations au progrès technique (la 24^e est parue le mois dernier au JOCE !), il existe d'autres types d'étiquetages relatifs à la sécurité des produits qui découlent de classifications parallèles, bien que fondées sur des principes similaires d'identification préalable des différentes catégories de dangers (Nous évoquerons principalement la classification et l'étiquetage des matières considérées dangereuses vis-à-vis du transport -terrestre, ferroviaire, maritime, aérien fondés sur des recommandations émanant de l'ONU).

Malgré leurs complexités et leurs lacunes (voire parfois leurs contradictions!), ces deux principaux systèmes de classifications et d'étiquetages peuvent constituer une base de réflexion appréciable pour

(*) INERIS
Parc technologique ALATA, BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

l'optimisation des stockages sur le plan de la sécurité. Une démarche globale de prévention des risques au stockage ou à l'entreposage des produits dangereux-notamment toxiques- doit bien entendu prendre en considération bien d'autres aspects que ceux découlant des dangers intrinsèques des substances ou préparations dangereuses tels que révélés par leur étiquetage (cf second exposé de G. Marlair).

Au cours de cet exposé, on passera d'abord en revue certains aspects essentiels du contexte réglementaire en rappelant les notions de classes ou catégories de dangers, les modes de classification des produits selon les principaux systèmes ainsi que les étiquetages associés, pour évoquer enfin leurs utilités et limitations dans le cadre d'une stratégie de prévention et de minimisation des risques dans les stockages. Il s'appuiera essentiellement pour cela sur les travaux menés par des groupements d'assureurs (CFPA Europe, CEA, BVD/SPI...) et sur l'expérience acquise par l'INERIS en ce domaine, qui depuis fort longtemps, en participant activement à de nombreux comités d'experts (OCDE, Nations Unies, CEE) apporte sa contribution aux différents travaux d'harmonisation des réglementations en la matière.

2 CONTEXTE REGLEMENTAIRE

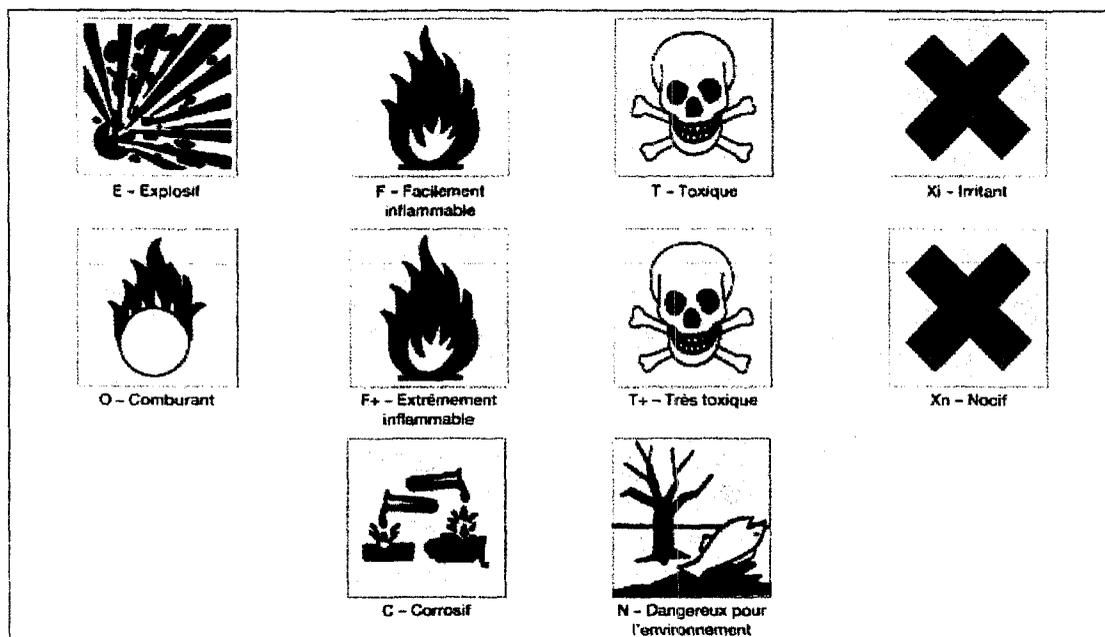
En dehors de la question du transport des produits dangereux qui relève de réglementations spécifiques, la réglementation française en matière d'étiquetage des produits à usage industriel s'appuie donc principalement sur la directive européenne 67/548/CEE modifiée (3) "concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des états membres relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances dangereuses" et plus récemment, pour les préparations (mélange d'au moins deux substances) sur la directive 88/379/CEE.(4), visant les mêmes objectifs.

Rappelons toutefois qu'il existe des catégories de produits qui sont exclues du champ d'application de ces directives (parce que faisant l'objet de réglementations spécifiques, parfois plus contraignantes), et notamment :

- les pesticides (réglementés depuis la 6^e modification par une réglementation communautaire spécifique (5))
 - les solvants
 - les cosmétiques
 - les produits pharmaceutiques
 - les substances radioactives
 - les déchets...

La directive européenne "substances" en est, rappelons le, à sa septième modification (6) et à sa vingt-troisième adaptation au progrès technique du point de vue de son application - une vingt-quatrième venant de paraître au JOCE (7). Depuis son existence, environ 1500 substances dangereuses se sont vues attribuer un étiquetage officiel "CEE" ; il convient d'y rajouter, selon la Commission des Communautés Européennes, environ 18000 substances,

non listées dans l'annexe I de la directive 67/548/CEE modifiée (régulièrement mise à jour), qui sont étiquetées par les industriels eux-mêmes selon les modalités définies dans l'annexe VI de cette même directive (également annexe VI de l'arrêté français du 20 avril 1994 (10)).



Remarque : les lettres E, O, F, F+, T, T+, C, Xn, Xi, N ne font pas partie du symbole.

Figure 1 : symboles de dangers CEE

Les symboles conventionnels de dangers noirs sur fond orange, qui caractérisent cet étiquetage ressortent nettement sur les étiquettes de nos produits industriels et nous sont à présent bien familiers. Ils sont représentés pour mémoire à la figure 1.

Parmi les dispositions récentes (appliquée à partir de juillet 1994), on retiendra la tardive reconnaissance officielle du caractère écotoxique de certaines substances susceptible de mettre en danger l'écosystème (eau, air, sol). Concernant l'étiquetage, cela s'est traduit par l'apparition du symbole relatif au code de danger intitulé "dangereux pour l'environnement" (code de danger "N"). Des informations plus complètes sur l'historique de cette réglementation européenne et ses évolutions successives sont par exemple données dans les documents (1) et (7).

Pour la transposition en droit français, intervenant avec un temps de décalage par rapport aux directives européennes, il convient de faire référence principalement à l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (8). Enfin, pour les "préparations", il convient de se référer à l'arrêté du 21 février 1990 modifié (9). Les textes officiels avec commentaires et des documents guides pour son application ont été édités et sont régulièrement remis à jour par l'INRS. Pour qui veut acquérir rapidement un bon aperçu des modalités pratiques d'application, la lecture de ces documents, en complément de cet exposé, peuvent être très utiles (10-11)

En ce qui concerne le transport, réglementé lui aussi à divers niveaux (national, européen, international) un étiquetage spécifique (étiquettes de risque...) doit être apposé sur les emballages de transport, (sans préjudice des dispositions réglementaires évoquées précédemment), en fonction d'une autre classification des matières considérées dangereuses vis-à-vis de leur transport. Cet étiquetage est également complété (voir par exemple l'ADR) par l'apposition de losanges de sécurité et de panneaux affichant un code de danger sur les véhicules qui assurent le transport (ex. code 33 : liquide très inflammable). Les modalités pratiques sont quelque peu variables selon le mode de transport utilisé (route, fer, voies maritimes, voies fluviales, transport aérien). Rentrer plus en détails dans les diverses réglementations dépasse le cadre de ce séminaire.

Les Nations Unies, sur la base des travaux d'un Comité d'experts (qui en est à sa 19^e session biennale) a publié (et met régulièrement à jour) ses recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses (12). Dans ces recommandations figurent notamment les modèles d'étiquettes proposés pour la représentation conventionnelle du ou des risques liés aux produits selon leur appartenance aux classes et divisions de dangers ONU (dont un exemple est donné à la figure 2).

L'ensemble des étiquettes de risque relatives aux risques principaux et subsidiaires est donné en annexe I.

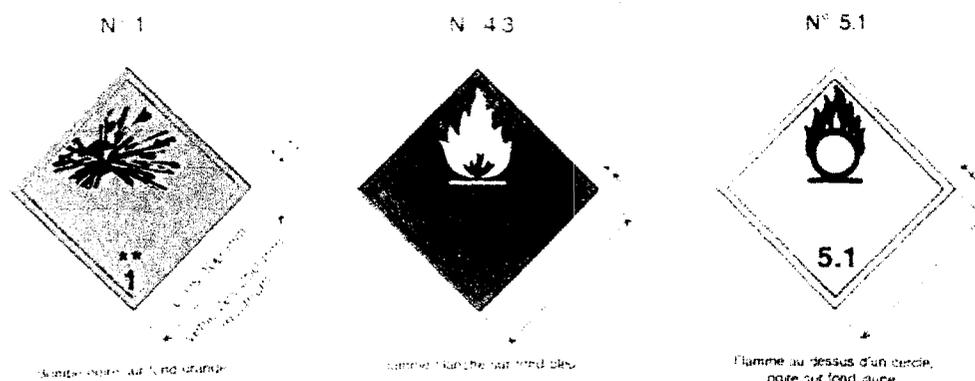


Figure 2 : exemples d'étiquettes de danger "transport"

En Europe, les réglementations sont similaires mais présentent encore de nombreuses spécificités propres à chacun des pays signataires des accords internationaux. Nous avons rappelé au tableau 1 les principales réglementations nationales ainsi que les accords européens ou internationaux correspondants, qui régissent les étiquetages des produits pour ce qui concerne le transport.

(14)	national	international
Route	ADR ¹	ADR
Rail	RID ²	RID
Voies fluviales	ADNR ³	ADN / ADNR ⁴
Voies maritimes	5	IMDG
Transport aérien	5	OACI - IATA ⁶

Tableau 1 : récapitulatif des principales réglementations transports, impliquant un étiquetage des matières dangereuses

3 LES DIFFERENTES CLASSIFICATIONS DONNANT LIEU A ETIQUETAGE

3.1. Classement et étiquetage CE

Il convient, en rapport avec la question du stockage, de se référer en premier lieu au formalisme issu de la directive européenne 67/548/CEE du 27 juin 1967 modifiée (article 2, paragraphe 2). En effet, ces définitions sont également à la base des notions de substances dangereuses au sens de la directive européenne concernant la prévention des risques majeurs (directive dite "Seveso II"()) et au sens de la législation française concernant les installations classées pour la protection de l'environnement, dont parleront largement certains de mes collègues au cours des autres interventions prévues dans le cadre de ce stage.

Ainsi, rappelons que les critères qualitatifs de classement d'une substance ou préparation dangereuse selon la catégorie de danger suspectée sont les suivants (10) :

- a) produits **explosibles** : substances et préparations solides, liquides, pâteuses ou gélatineuses qui, même sans intervention de l'oxygène de l'air, peuvent présenter une réaction exothermique avec développement rapide de gaz et qui, dans des conditions d'essais déterminées, détonent, déflagent rapidement ou, sous l'effet de la chaleur, explosent en cas de confinement partiel ;
- b) produits **comburants** : substances et préparations qui, au contact d'autres substances, notamment de substances inflammables, présentent une réaction fortement exothermique ;
- c) produits **extrêmement inflammables** : substances et préparations liquides dont le point d'éclair est extrêmement bas et dont le point d'ébullition est bas, ainsi que les substances ou préparations gazeuses qui, à température et pression ambiantes, sont inflammables à l'air (point d'éclair inférieur à 0°C et point d'ébullition inférieur ou égal à 35 °C(13))
- d) produits **facilement inflammables** : substances et préparations :

¹ a abrogé complètement l'ancien règlement national (RTMD-R) au 1/01/97

² la réglementation internationale a abrogé le RTMD au 1/01/97

³ Accord pour le transport des marchandises dangereuses sur le Rhin (en vigueur depuis mars 1998)

⁴ Accord pour le transport des marchandises dangereuses sur le Rhin

⁵ régi par arrêté réglementaire

⁶ Convention de Chicago

- pouvant s'échauffer au point de s'enflammer à l'air à température ambiante sans apport d'énergie
- ou à l'état solide, qui peuvent s'enflammer facilement par une brève action d'une source d'inflammation et qui continuent à brûler ou à se consumer après le retrait de la source d'inflammation ;
- ou à l'état liquide, dont le point d'éclair est très bas (soit inférieur à 21°C, précision notamment reprise par le décret n° 88-1231 susmentionné)
- ou qui au contact de l'eau ou de l'air humide, produisent des gaz extrêmement inflammables en quantités dangereuses ;
- e) produits **inflammables** : substances et préparations liquides, dont le point d'éclair est bas (égal ou supérieur à 21 °C et inférieur ou égal à 55 °C) ;
- f) produits **très toxiques** : substances ou préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en très petites quantités, entraînent la mort ou des risques aigus ou chroniques ;
- g) produits **toxiques** : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, entraînent la mort ou des risques aigus ou chroniques ;
- h) produits **nocifs** : substances et préparations qui par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent entraîner la mort ou des risques aigus ou chroniques ;
- i) produits **corrosifs** : substances et préparations qui, en contact avec des tissus vivants, peuvent exercer une action destructrice sur ces derniers
- j) produits **irritants** : substances et préparations non corrosives qui, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses peuvent provoquer une réaction inflammatoire ;
- k) produits **sensibilisants** : substances et préparations qui, par inhalation ou pénétration cutanée, peuvent donner lieu à une réaction d'hypersensibilisation telle qu'une exposition ultérieure à la substance ou la préparation produit des effets néfastes caractéristiques ;
- l) produits **cancérogènes** : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire le cancer ou en augmenter la fréquence ;
- m) produits **mutagènes** : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence ;
- n) produits **toxiques pour la reproduction** (anciennement *tératogènes*)
- o) produits **dangereux pour l'environnement** : substances et préparations qui, si elles entraînent dans l'environnement, présenteraient ou pourraient présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement.

En résumé cette classification, à la base des règles d'étiquetage (cf tableau 2) comprend 15 entités qui se subdivisent en :

- 5 catégories de dangers liées aux propriétés physico-chimiques des produits (explosibilité, inflammabilité plus ou moins forte, caractère comburant)
- 9 catégories de dangers identifiées selon différents critères d'anthropotoxicité (inhalation, ingestion, pénétration cutanée, risques spécifiques sur la santé)
- 1 catégorie (récente) identifiant un danger d'écotoxicité (affectant l'environnement).

	symbole et indication de danger	code lettre	phrases de risques à considérer	critères chiffrés
a)	explosif	E	R2, R3	
b)	extrêmement inflammable	F+	R12, R13	pt d'éclair < 0°C
c)	facilement inflammable	F	R11, R15	pt d'éclair [0°C, 21°C[
d)	- (inflammable)	-	R10	pt d'éclair [21°C, 55°C[
e)	comburant	O	R7, R8, R9	
f)	très toxique	T+	R26, R27, R28, R39	LD ₅₀ < 25 mg/kg
g)	toxique	T	R23, R24, R25, R39	LD ₅₀ [25, 200[
h)	nocif	Xn	R20, R21, R22, R40, R48	LD ₅₀ [200, 2000[
i)	corrosif	C	R34, R35	
j)	irritant	Xi	R36, R37, R38, R41, 43	
k)	nocif (sensibilisant)	Xn	R42	
l)	toxique ou nocif (cancérogène)	Tou Xn	R45, R49 ou R40	
m)	(mutagène)	Tou Xn	R46 ou R40	
n)	(toxique pour la reproduction)	Tou Xn	R60, R61 ou R62, R63	
o)	dangereux pour l'environnement	N	R50 à R59	

Tableau 2 : principaux éléments d'étiquetage en fonction des catégories de dangers CEE inventoriées⁷

L'étiquetage des produits dangereux selon les directives européennes comprendra ainsi les informations suivantes (voir exemples aux figures 3 et 4 :

- le **nom de la substance** (sous l'une des dénominations acceptables⁸),
- le **nom et l'adresse, et le n° de téléphone du fabricant, du distributeur ou de l'importateur implanté dans la CEE,**
- le **cas échéant, le ou les symboles et les indications codifiées de dangers** (F+ - extrêmement inflammable...) présentés par la substance ou la préparation,
- les **phrases de risques (R)** et/ou les combinaisons de phrases de risque adéquates (codifiées selon liste de l'annexe III de la directive européenne "substances dangereuses", règles d'application selon l'annexe VI),
- les **conseils de prudence (S)** (codifiés selon l'annexe IV de cette même directive, règles d'application selon l'annexe VI)
- le **numéro CE** (issu de l'EINECS⁹ ou de l'ELINC¹⁰) lorsqu'il est attribué, et le cas échéant, la mention "**étiquetage CE**" (informant que l'étiquetage a été officiellement harmonisé au niveau européen).

Le tableau 2 donne quelques éléments de la procédure d'étiquetage, fonction des 15 catégories de dangers répertoriées à ce jour, avec le ou les codes de dangers officiels correspondants.

⁷ ce tableau ne saurait intégrer tous les cas particuliers (solides inflammables, cas des peroxydes organiques...)

⁸ on utilisera une nomenclature reconnue internationalement (ISO, UICPA...) pour une substance ne figurant pas encore à l'annexe I de la directive 67/548/CEE (modifiée)

⁹ inventaire européen des substances existantes, clos en 1981

¹⁰ inventaire européen des substances notifiées

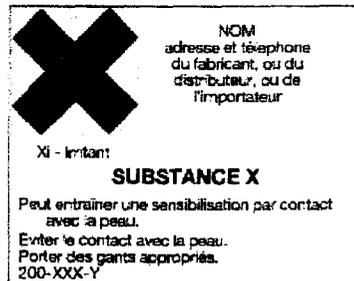
Substance X

Ne figure pas à l'annexe I

Classée « sensibilisant par contact avec la peau » par le fabricant

Étiquetée par le fabricant : Xi : R 43 ; S (2-) 24-37

Limites de concentration générales :
- conc. \geq 1 % : Xi ; R 43

**Chlorobenzène**

N° index : 602-033-00-1 (annexe I)
N° CE : 203-628-5

Classement : R 10 - Xn ; R 20

Étiquetage : Xn ; R 10-20 ; S (2-) 24/25

Limites de concentration spécifiques :

- conc. \geq 5 % : Xn ; R 20

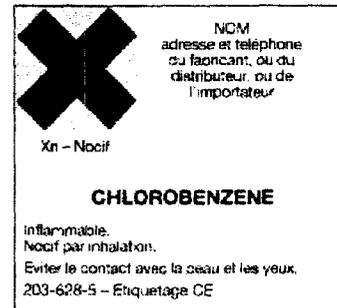


figure 3 : exemples d'étiquetages (par le fabricant, à gauche ; officiel à droite)

L'ensemble des phrases de risques et des conseils de prudence, ainsi que les combinaisons de ces phrases "R" et "S" en vigueur sont donnés à l'annexe II de ce document.

Selon cette classification, un produit peut bien évidemment être dangereux à plus d'un titre, donc être soumis à un étiquetage multiple.

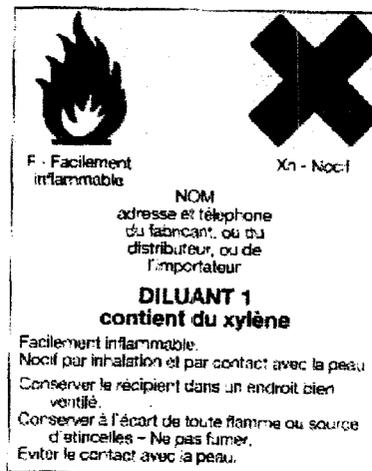


Figure 4 : exemple d'étiquetage d'une préparation

3.2 Classement et étiquetage transport (selon les Nations Unies)

Classification des matières et objets en divisions ou classes en fonction des dangers et les étiquetages associés dépendent là aussi de règles assez complexes. L'étiquetage vise à identifier le risque principal au regard du risque transport. La nature et les caractéristiques de l'emballage sont prises en compte (notions de groupes d'emballages), contrairement au cas précédent. Rappelons que la législation transport se fonde sur une classification en 13 principales classes ou divisions de dangers (comprenant de nombreuses subdivisions). Le tableau 3 énumère ces différentes classes et des exemples de produits.

Une description plus exhaustive des classes et divisions de matières réputées dangereuses au transport, extraite des recommandations ONU (9e édition révisée, 1994, version française) est jointe en annexe II du présent document)

De nombreuses subdivisions (qui ont leur importance en matière de risque et d'étiquetage !) ne se sont pas reprises dans ce tableau par souci de clarté. Par exemple, on est amené à distinguer -et à étiqueter différemment- selon les recommandations ONU, les gaz de la classe 2 selon leur appartenance aux subdivisions :

- 2.1 gaz inflammables (symbole "flamme" sur fond rouge)
- 2.2 gaz ininflammables, non toxiques (bouteille de gaz sur fond vert)
- 2.3 gaz toxiques (tête de mort avec tibias croisés sur fond blanc).

<u>classe</u>	<u>désignation</u>	<u>exemples de produits</u>
1	Matières et objets explosibles	picrate d'ammonium, dinitrophénol sec, poudre noire...
2	gaz comprimés, liquéfiés ou dissous	azote, monoxyde de carbone, chlore, butane, argon,...
3	liquides inflammables	disulfure de carbone, benzène, acétone,...
4.1	solides inflammables	phosphore amorphe, soufre
4.2	matières sujettes à inflammation spontanée	charbon, déchets huileux de coton, farine de poisson,...
4.3	matières qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables	calcium, sodium, zinc en poudre(+4.2), manèbe, lithium, hydrures métalliques hydroréactifs...
5.1	matières comburantes	chlorate de sodium, perchlorate de sodium
5.2	peroxydes organiques	acide peroxyacétique
6.1	matières toxiques	oxyde de mercure, acétate de plomb,...
6.2	substances infectieuses	bactéries, moisissures...
7	matières radioactives	uranium, nitrate de thorium solide...
8	matières corrosives	acide phosphorique, sulfate de plomb,...
9	matières et objets dangereux divers	hydrosulfite de zinc, dibromodifluorométhane, piles au lithium, engrais...

Tableau 3 : classement des matières dangereuses selon ONU

La réglementation du transport terrestre accorde pour sa part une importance grandissante à ces subdivisions dans son application particulière.

On comprend bien, que, répondant à d'autres critères de sécurité que ceux pris en compte dans le cadre de la législation CEE et ses équivalents nationaux, cette classification transport et l'étiquetage correspondant apportent une **information complémentaire**, même si elle est relativement souvent redondante (ce qui est tout de même rassurant !).

Pour illustrer cette complémentarité, remarquons, par exemple, que les risques spécifiques induits par les matières solides inflammables (4.1), les matières sujettes à inflammation spontanée (4.2) et les produits sensibles à l'humidité (4.3), produisant en présence d'eau des gaz inflammables, sont bien plus visibles sur l'étiquetage transport que dans le cas des règles CEE qui en la matière n'ont pas prévu de symbole graphique spécifique.

Dans son mode de présentation pratique, l'étiquetage "transport" diffère assez sensiblement de celui prôné par la CEE : les symboles graphiques se présentent sous la forme de losanges, un code de couleur fait ressortir les propriétés d'explosibilité (orange), d'inflammabilité (rouge), de toxicité (blanc), ou de caractère oxydant (jaune), les symboles proprement dits (flamme, bombe en train d'exploser,...) sont par contre également adoptés. Sur le plan de l'information écrite, les indications se limitent généralement (recommandations ONU) à l'inscription de la classe ou division concernée, complétée parfois par l'identification ONU du produit.

Enfin, rappelons que sont symbolisés le risque principal et les éventuels risques dits subsidiaires (ex. : le zinc en poudre est classé 4.3 et présente le risque subsidiaire correspondant à la classe 4.2).

3.3 Identification des risques et étiquetage selon la NFPA

La National Fire Protection Association est un organisme américain qui publie sous forme de codes appelés "standards", des documents ayant trait à la prévention et à la protection incendie. Ces documents ont, selon les cas, valeur de recommandation, norme de référence ou ont un caractère réglementaire aux Etats-Unis et dans de nombreux pays.

Le code NFPA 704 (14) définit (travail démarré à la fin des années 50) un système de classification spécifique qui se donne pour principal objectif une identification visuelle des risques en cas d'incendie, utile pour les équipes d'intervention en cas de sinistre (Jusqu'à 35 dangers intrinsèques ou liés à l'environnement des produits susceptibles d'affecter la lutte contre l'incendie auraient été pris en compte dans les règles de cette classification).

Les principales spécificités de ce système d'identification réside dans les informations (sommairement) **quantitatives** regroupées sur un étiquetage conventionnel (voir figure 3).

Les informations quantifiées (par 5 degrés chiffrés allant de 0 à 4) concernent les aspects suivants :

- *toxicité des produits*

degré 0 -pas plus de risque qu'un matériau combustible ordinaire- à degré 4 - mort ou lésions majeures irréversibles suite à une très courte exposition ;

- *inflammabilité*

degré 0 -matières incombustibles- à degré 4 -pour qualifier des matières se vaporisant complètement ou rapidement aux conditions normales de température et de pression ou qui sont dispersées facilement dans l'air et brûlent facilement ;

Nota : le degré 4 couvre par exemple les gaz inflammables, les produits cryogéniques inflammables, la classe IA des liquides inflammables¹¹ (point d'éclair < 22,8°C et point d'ébullition < 37,8°C)

- *réactivité (instabilité)*

degré 0 - matières stables par elles-mêmes, même dans des conditions d'incendie et non hydroréactives- à degré 4 -matières susceptibles par elles-mêmes de facilement détoner, se décomposer ou réagir d'une façon explosive à température et pression normale ;

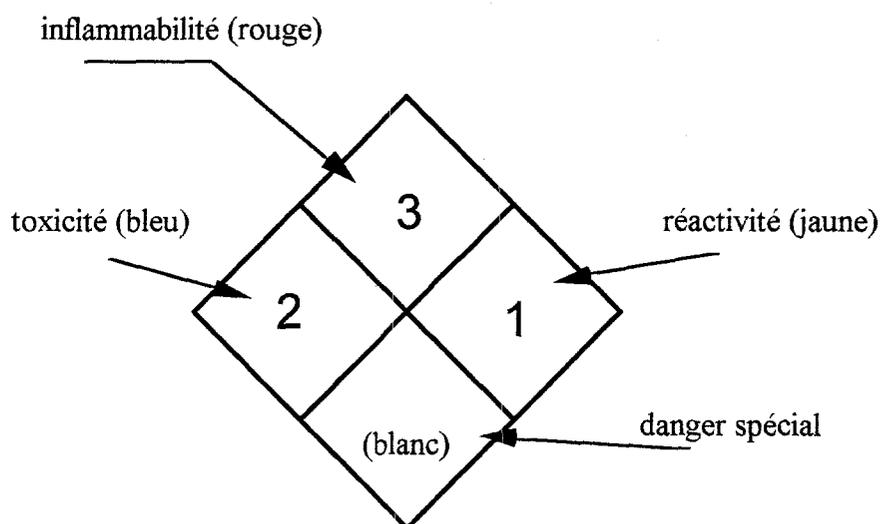


Figure 5 : étiquette d'identification des risques selon NFPA 704

Aux Etats-Unis, cette classification sert de base pour la signalisation des réservoirs et récipients contenant les produits et parfois même pour les bâtiments de stockage.

Elle est la seule à introduire un concept global de "réactivité " (instabilité) pour prendre en compte les diverses réactions dangereuses (eu égard à l'importance et à la cinétique du dégagement de chaleur qu'elles provoquent) susceptibles d'affecter les produits soumis directement ou indirectement à l'action d'un feu compte-tenu de leurs propriétés propres ou par réaction avec l'eau (et l'eau seulement) : explosions plus ou moins violentes de substances instables, réactions de polymérisation, de condensation, décomposition, auto-

¹¹ nomenclature américaine (cf NFPA)

réactivité, auto-échauffement, réactions chimiques fortement exothermiques en présence d'eau...

L'étiquetage consiste en un losange comportant quatre cases dans lesquelles sont inscrites, respectivement :

- sur fond bleu le chiffre de toxicité
- sur fond rouge le chiffre d'inflammabilité
- sur fond jaune le chiffre de réactivité (instabilité)
- sur fond blanc l'indication codifiée (le cas échéant) correspondant à l'un des deux risques particuliers suivants : OX pour comburant, W (barré) pour indiquer une forte hydroréactivité, symbole de radioactivité...

La figure 6 donne deux exemples d'étiquetage NFPA pour deux produits chimiques courants.

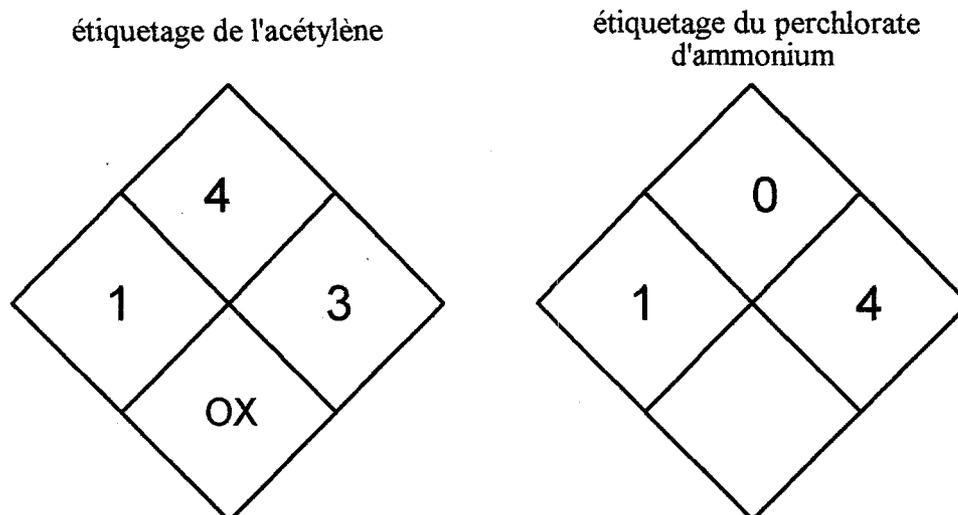


Figure 6 : exemples d'étiquetages conformes au standard NFPA 704

3.4 Autres approches de classifications des dangers

D'autres approches relatives à la sécurité des produits chimiques, matières et marchandises susceptibles d'être stockées, débordant largement du contexte officiel de la législation du travail et du transport, ont également vu le jour. On peut notamment citer le guide d'intervention des sapeurs-pompiers genevois (orienté comme son nom l'indique sur l'intervention et la gestion préventive d'une situation de crise) (15), ou l'approche classification et étiquetages des matières et marchandises au regard du problème du stockage des matières dangereuses (notamment pour l'environnement) (16), dont il sera fait état de manière plus profitable dans l'exposé de demain (même intervenant).

3.5. Commentaires

Il est à présent relativement aisé pour qui veut s'en donner la peine, de recueillir une information synthétique pour la plupart des produits dangereux usuels, à l'aide des différents étiquetages évoqués (et classements afférents) relevables (et contrôlables), pour partie sur le terrain, ou à l'aide des moyens suivants :

- fiches de données de sécurité des fabricants et importateurs
- ouvrages de référence (usuels toxicité...),
- catalogues commerciaux des fabricants souvent édités par gammes de produits (pesticides, solvants...)
- logiciels spécialisés dans l'application des règles communautaires ou ONU pour la définition de l'étiquetage CE ou transport,...

4 INTERET DE L'ETIQUETAGE EN MATIERE DE SECURITE DES ENTREPOTS

4.1. Problématique

En quoi, comment et jusqu'où peut-on s'appuyer sur les informations fournies par les systèmes d'étiquetage décrits pour :

- définir ou optimiser le mode de stockage (empilage en lots, en rayonnage, stockage palettisé de grande hauteur, en vrac...) ?
- choisir les systèmes de prévention/protection adaptées aux risques liés aux produits ?
- définir les limitations pertinentes quant aux quantités maximales admissibles pour ces produits ?
- définir les compartimentages requis, les incompatibilités, les co-stockages possibles... ?
- satisfaire aux diverses obligations légales eu égard aux législations applicables en matière de stockages des produits chimiques (et notamment pour ce qui concerne les installations classées pour la protection de l'environnement) ?
- optimiser la gestion prévisionnelle d'une situation de sinistre plus ou moins important ?

Telle est la liste des questions (sûrement non exhaustive) que l'on est en droit de se poser, et à laquelle nous cherchons ci-dessous à apporter des éléments de réponse.

4.2. Les principaux points de vue extraits de la bibliographique

Nous nous limiterons à tenter une synthèse des données (16), (17) à (22), publiées relativement récemment sur le sujet (documents qui intègrent le plus souvent le "retour d'expérience" des quelques sinistres importants des années

80 ayant impliqué des stockages de matières dangereuses tels les accidents survenus à l'usine chimique de Schweizerhalle (Sandoz -Bâle - 1986)...), ou au dépôt d'engrais d'une société située à Nantes (1987)).

4.2.1 Tables de compatibilité/incompatibilité entre produits dangereux

Les documents cités en références (21) et (22), s'appuient sur les symboles de dangers en vigueur dans l'U.E. pour proposer des tables de compatibilité/ incompatibilité de stockage. La figure 7 reproduit l'une d'entre elles. Comme sa légende l'indique, il s'agit d'un schéma simplifié, à caractère didactique et en aucun cas d'une règle applicable universellement. Le GIFAP, quant à lui, propose dans le document (23) un guide stockage visant uniquement les spécialités agropharmaceutiques basé sur la classification transport.

On retrouve dans ces règles un certain nombre de cas qui ne souffrent pas de discussion (sans pour autant être systématiquement appliquées !) :

- stockages isolés obligatoires pour les produits explosibles, pour les matières radioactives (La législation du reste y veille)
- stockages séparés pour les produits ou matières inflammables et les produits comburants ou fortement oxydants, susceptibles d'activer la combustion (voire de l'amorcer : le chlorate de soude peut enflammer le bois de palette). C'est dans un même souci qu'on limite, au niveau de la fabrication, la fraction combustible de certains engrais (comburants)

						
	+	-	-	-	-	+
	-	+	-	-	-	-
	-	-	+	-	-	+
	-	-	-	+	-	-
	-	-	-	-	+	○
	+	-	+	-	○	+

- + peuvent être stockés ensemble
 ○ ne doivent être stockés ensemble que si certaines dispositions particulières sont appliquées
 - ne doivent pas être stockés ensemble

Figure 7 : Tableau de compatibilité de stockage des matières dangereuses (suivant 34)

En revanche, l'idée suggérée à la figure 7 de ne pas autoriser le co-stockage de produits inflammables avec des produits toxiques part de l'intention, certes louable, de ne pas cumuler des risques intrinsèquement différents. Mais c'est oublier certaines difficultés d'application, par exemple pour les produits à étiquetage multiple. Le tableau 6 ci-après établi d'après la directive CEE/92-32, indique les combinaisons de symboles de danger figurant sur les étiquettes de certains produits ayant déjà fait l'objet d'une harmonisation (européenne) en matière de classification et d'étiquetage. Des exemples de ces produits sont donnés en annexe IV. Le tableau 6 démontre assez clairement que la solution idéale dans l'absolu de classer séparément les produits en fonction de chaque catégorie de danger identifiée selon les directives européennes "substances" ou "préparation" relève parfois de l'utopie.

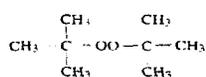
	E	F+	F	O	C	T+	T	Xn	Xi	N
E	x					x	x	x	x	
F+		x				x	x	x		
F			x		x	x	x	x	x	
O			x!	x	x		x	x		
C					x					x
T+					x	x				x
T				x			x			x
Xn								x		x
Xi									x	x
N										x

Tableau 6 : combinaisons de symboles (CEE) rencontrés (6)

Cas No 110-05-4

EEC No 203-733-6

No 617-001-00-2



ES: peróxido de di-*tert*-butilo
 DA: di-*tert*-butylperoxid
 DE: Di-*tert*-Butylperoxid
 EL: δι-τριτοτάγες-βουτυλο-υπεροξειδίο
 EN: di-*tert*-butyl peroxide
 FR: peroxyde de di-*tert*-butyle
 IT: perossido di butile *terziario*; *terz*-butil-perossido
 NL: di-*tert*-butylperoxide
 PT: peróxido de di-*tert*-butilo

Classificação, Klassifizierung, Einstufung, Ταξινόμηση, Classification, Classificazione, Classificazione, Indeling, Classificação

O; R7 F; R11

Figure 8 : exemple de double classification de substance dangereuse selon des critères théoriques d'exclusion au co-stockage

Il est même possible de trouver un produit (ex. : peroxyde de di-terbutyle, cf figure 8), à la fois classé "comburant" (O) et facilement inflammable ("F") !

L'approche plus exhaustive des propriétés dangereuses proposée par le CEA (Comité Européen des assureurs) a permis de suggérer une grille de compatibilité plus complète représentée à la figure 9.

	E	F+	F	O	O+	C	Xi	N	T	R	X
E	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F+	-	+	o	-	-	-	-	-	-	-	o
F	-	o	+	-	-	-	-	-	-	-	o
O	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	o
O+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	o
C	-	-	-	-	-	+	o	-	-	-	o
Xi	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	o
N	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	o
T	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	o
R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	o
X	-	o	o	-	-	-	o	o	-	o	+
	-	o	+	o	o	-	o	o	-	o	+

Figure 9 : tableau de compatibilité des matières dangereuses selon le CEA

Néanmoins, les principaux documents examinés analysés convergent sur un certain nombre de principes de séparation des risques, qui peuvent être résumés ainsi :

- d'une façon générale, les substances qui risquent de produire les uns avec les autres des réactions dangereuses ne doivent pas être stockées dans le même compartiment, même s'il s'agit d'un compartiment coupe-feu, sans mesures de protection ; il faut donc privilégier un principe de ségrégation pour les diverses catégories de produits énoncées ci-dessous :
 - -produits explosibles,
 - -produits corrosifs (ceux-ci sont susceptibles, à des degrés divers, d'attaquer la plupart des matériaux de conditionnement : bois, plastiques, métaux usuels...)
 - produits auto-inflammables,
 - produits qui produisent une réaction dangereuse avec l'eau
 - produits radioactifs
 - séparation des "combustibles" et des "oxydants"

En réalité, la mise en sécurité au stockage ne se résume pas à des prescriptions de sécurité synthétisables dans les tables de Pythagore évoquées plus haut. Gilliane Girod (24) l'illustre parfaitement en rappelant les

ambiguïtés ou les risques de non prises en compte de dangers échappant aux classifications officielles tels ceux liés aux problèmes d'incompatibilité entre produits (figure 10)

	 Inflammable	 Combustible	 Toxique	 Nocif	 Corrosif acide/alcali	 Irritant acide/alcalin
 Inflammable						
 Combustible					?	?
 Toxique						
 Nocif						
 Corrosif acide/alcali		?				
 Irritant acide/alcalin		?				

Figure 10 : lacunes et problèmes d'interprétation de tables de ségrégation des produits selon leurs étiquetages, selon Girod (1996)

La vérification des problèmes de compatibilité entre produits dépasse bien évidemment largement la question de la séparation physique des produits acides ou alcalins qui servent ici simplement d'exemple trivial des lacunes potentielles de politiques de gestion de la sécurité des stockages qui ne seraient fondées que sur l'information recueillie au niveau de l'étiquetage des produits dangereux.

Le retour d'expérience a par ailleurs largement permis de faire état de problèmes spécifiques aux stockages de matières dangereuses (ou non) (pollution des eaux, de l'air) résultant davantage des produits de décomposition des substances et préparations dangereuses que des produits impliqués au départ dans les stockages. Le meilleur exemple qui vient à l'esprit est sans doute l'accident survenu sur un stockage en vrac de soufre en RSU, survenu en décembre 1996 et impliquant du soufre. Les produits techniques sont souvent classés dangereux par rapport au risque d'inflammabilité (solide - ou liquide, selon utilisation- inflammable). Dans l'accident survenu dans la région du Cap, deux ou trois décès sont survenus dans la population, non pas en conséquences de brûlures, mais plus vraisemblablement par suite d'inhalation de dioxyde de soufre, formé par combustion (25).

Mais des produits beaucoup plus banals méritent également une certaine attention dans les politiques de prévention des risques (matières plastiques par exemple, qui outre le danger lié au fort potentiel calorifique généralement induits dans les pratiques de stockage, peut aussi induire un risque de toxicité par inhalation (émission de composés azotés ou halogénés : mousses PUR, nylons, PVC, voire d'autres effets néfastes sur la santé 'émission de styrène lors d'incendie de stocks de PSE...)

Dans le cas général, le risque de toxicité des fumées en cas d'embrasement des stockages est à prendre en considération quel que soit le classement ou

l'étiquetage (éventuellement malgré le non étiquetage des produits). Dans bien des cas, le recours à l'expérimentation, de préférence à une échelle réaliste s'avère indispensable avant de pouvoir entrevoir des règles pratiques plus facilement extrapolables dans les études de dangers (25/20)

4.2.2 Co-stockage de produits dangereux et non dangereux

Nous venons implicitement d'évoquer que les étiquetages "officiels" (CE, transport) n'identifient que les substances dites dangereuses selon une codification conventionnelle, largement évoquée précédemment. Dans le cadre d'une réflexion sur la sécurité des stockages de matières dangereuses, que faut-il penser alors des produits situés "à la frontière" d'un classement - d'inflammabilité, par exemple : la substance dangereuse A classée "inflammable" (liquide de point d'éclair 54 °C) est-elle réellement plus dangereuse que la substance B (point d'éclair de 56°C) ? Il y aura pourtant discrimination au niveau de l'étiquetage CE (phrase R10, sans symbole de danger "flamme noire sur fond orangé" dans le premier cas). La législation française "transport" ne discriminerait par contre pas ces mêmes produits sur ce seul critère d'inflammabilité : tous deux seraient a priori classés "inflammables" (règlement RTMD-R) et seraient étiquetés en conséquence sur l'emballage.

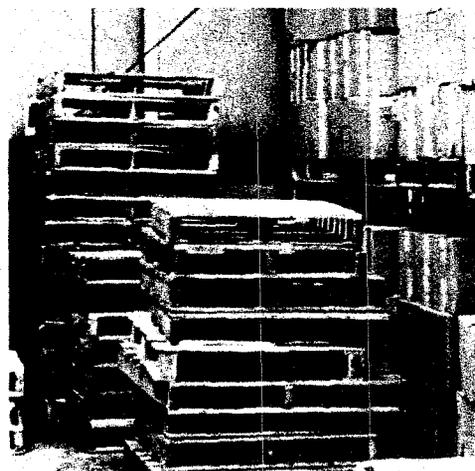


Figure 11 : empilement de palettes à même l'entrepôt : une pratique courante à risque, impliquant une matière ni classée ni étiquetée dangereuse

Si grâce à l'action de groupes de travail BIT/ONU ou OCDE, les problèmes liés à la non prise en compte de seuils de criticité harmonisés au niveau international est en passe de se résoudre, les problèmes liés au co-stockage avec des matières réputées non dangereuses restent entiers et non solubles par la mise en place de nouvelles classifications, aussi élaborées soient elles.

Il convient notamment de tenir compte des risques particuliers (souvent négligés, parfois même non imaginés) inhérents à la présence des divers matériaux de conditionnement (conteneurs, matériaux de sur-emballage...) ou

de produits réputés non dangereux qui jouxtent bien souvent les stocks de matières dangereuses dans des entrepôts "multiproduits" (cas de certains dépôts de coopératives agricoles, notamment).

les palettes de bois, présentes dans la quasi-totalité des stockages (de produits conditionnés en emballages transportables), conduisent en pratique à une augmentation de la fraction combustible du stock total de 2 à 3%, lorsque le dépôt est bien géré.

Mais surtout, cette charge combustible est disséminée dans tout le dépôt et constitue donc un vecteur privilégié pour la propagation d'un feu. Plus redoutables encore sont les empilements de palettes vides (qu'il faut bien gérer...) conduisant à des potentiels calorifiques élevés (voir figure 7) et en cas de sinistre incendie, à des développements de feu très rapides, vite incontrôlables dans les dépôts non sprinklés (48).

Les films de matières plastiques en rouleaux (PE, ...), les conteneurs des spécialités liquides, dont les pouvoirs calorifiques sont souvent 2 à 3 fois plus élevés que ceux présentés par les substances dangereuses elles-mêmes, peuvent également considérablement aggraver l'impact thermique et le développement d'un feu, ou faire qu'un démarrage de feu, chimiquement parlant banal au départ dans bien des cas (PE, PP, PET...), devienne une situation à risque chimique (émission de fumées toxiques), si le feu se transmet aux lots de matières dangereuses.

5 CONCLUSION

Nous avons assez largement évoqué au cours de cet exposé, quels pouvaient être les apports des diverses classifications et étiquetages des matières dangereuses pour la sécurité des entrepôts de stockage, notamment au stade de leur conception et pour définir des règles de compatibilité ou des principes de séparation des produits.

La collecte de l'ensemble des informations d'étiquetage -officiels et officieux- disponibles pour de nombreuses substances et préparations dangereuses relève indéniablement d'une démarche élémentaire pour étudier la conception de l'entrepôt et rendre son utilisation rationnelle. L'accès à ces informations est également très utile pour le suivi de son exploitation. Cependant, la procédure est loin d'être systématisée à l'heure actuelle, notamment dans les dépôts anciens.

Elle est pourtant relativement aisée à mettre en oeuvre : à l'ère de la micro-informatique, quoi de plus simple que de rassembler ces quelques données (déjà en grande partie codifiées) dans les états des stocks informatisés pour pouvoir rapidement, et de façon ordonnée, mettre ces informations au service de tous les acteurs de la sécurité, en amont comme en aval du risque ? Encore faut-il qu'une formation et une information adéquate soient assurées auprès des utilisateurs, afin d'en tirer tout le profit possible.

Cependant, la seule prise en compte de l'étiquetage pour définir la conception de l'entrepôt et son mode de gestion optimal sur le plan de la sécurité ne saurait bien évidemment suffire pour garantir la sécurité de cette activité.

Nombre de risques intrinsèques particuliers ne sont par exemple pas explicitement indiqués, soit parce que, à l'échelle du test de laboratoire, ces effets particuliers ne sont pas révélés, soit tout simplement parce qu'il ne sont pas pris en compte pour la définition de l'étiquetage (27).

En particulier, les réactions dangereuses, autres que les auto-réactions ou celles impliquant l'eau comme réactif échapperont généralement à l'étiquetage (de nombreux exemples de telles réactions peuvent en effet être repérés dans les documents (31) ou (32)).

Enfin, et même si la définition de la toute récente catégorie de risque "N" - *dangereux pour l'environnement* - introduite enfin au niveau communautaire, constitue un plus, l'étude des dangers réglementaire, à réaliser par l'exploitant d'un dépôt de matières dangereuses au titre des installations classées pour la protection de l'environnement, ne saurait en aucun cas s'appuyer sur les seules informations données par l'étiquetage.

Dans bien des cas, une évaluation correcte des risques et une meilleure gestion prévisionnelle de ces risques nécessite une étape de validation expérimentale à plus grande échelle et/ou une phase de modélisation, ce que l'INERIS a démontré à de nombreuses occasions.

En bref, la prise en compte de l'information sur les dangers présentés par les produits selon les règles d'étiquetage en vigueur doit constituer une base de réflexion d'une véritable politique de prévention des risques au stockage ou à l'entreposage de matières toxiques (dangereuses). cette politique de prévention des risques va bien au-delà de la prise en compte de l'étiquetage officiel, nous aurons l'occasion d'en débattre largement au cours d'un exposé prévu dans la suite du programme de ce séminaire.

REFERENCES

- (1) B. Lefevre ; "Législation communautaire sur le contrôle des substances chimiques" ; communication au colloque scientifique et technique "Portes Vertes" INERIS : *Impact des Produits Chimiques sur l'Homme* ; 30 juin 1994 ;
- (2) Directive (C.E.E.) 67-548 du 27 juin 1967, (modifiée), concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances dangereuses, JOCE n° L196 du 16/08/1967 ;
- (3) Directive (C.E.E.) du 7 juin 1988 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses 88/379/CEE, JOCE du 16 /07/88 ;
- (4) Directive 78/631/CEE "préparations pesticides" (règles de classification et d'étiquetage très similaires à la directive substances dangereuses) ;
- (5) Directive 92/32/CEE du 30 avril 1992, portant 7^e modification de la directive 67/548/CEE, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances dangereuses, JOCE L154 du 5 juin 1992 ;
- (6) Directive 97/69/CE du 5/12/97 portant vingt-troisième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE ;
- (7) Document CCE, "Chemical risk Control", Luxembourg, 27 pp., 1994 ;
- (8) Arrêté (modifié) du 20 avril 1994, relatif à la déclaration, la classification l'emballage et l'étiquetage des substances ; Journal Officiel de la République Française du 8 mai 1994, p 6753 à 6783 ;
- (9) Extraits de l'arrêté du 20 avril 1994 et commentaires, dans la rubrique "officiel" de la revue "Face au risque. Le bimensuel"- n°50 , 6 juin 1994 ;
- (10) INRS, "Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses", ND 1946-153-93, CND n° 153, 4e trimestre 1993 ; et mise à jour septembre 1997 CDU 661 : 614.801.54
- (11) INRS, "Classification et étiquetage des substances dangereuses- liste alphabétique des substances figurant à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié", ND 1915-150-93 ; CND n°150 ,1er trimestre 1993 ; et mise à jour juillet 1997
- (12) Nations Unies, "Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses" ; dixième édition révisée -document référencé ST/SG/AC.10/1//Rev.10 ; New-York,/Rev. 1997.
- (13) Directive 96/82/CE du Conseil concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, JOCE du 14/1/1997, n° L 10/13
- (14) NFPA 704 Standard System for the Identification of the Fire Hazards of Materials, édition 1990, NFPA ;
- (15) Guide d'intervention des Sapeurs-pompiers genevois, troisième édition, 1993
- (16) CEA, "Recommandations concernant la protection contre l'incendie des entrepôts de matières dangereuses" et annexes, Zurich, Edition 1988 ;
- (17) NFPA, "Fire protection Handbook" , 17e édition, 1991 - Section 2 Fire Prevention, Ch 25, 26, 27, Section 8, Ch 5 et 6, Quincy, Ma, USA, 1991
- (18) H. ARESU de SEUI "Feu instructifs - Sandoz à Schweizerhalle (Suisse) Etude n° 127 ; *Revue belge du feu*, février 1987 ;

- (19) H.U. Wäckerlig, "The aftermath of the Sandoz Fire", *Fire Prevention* n°199, mai 1987
- (20) PNUE, "Le stockage de produits dangereux - Guide technique sur la sécurité des entrepôts de produits dangereux", Publication des Nations Unies, édition 1990 ;
- (21) A.I.S.S. " Stockage des produits dangereux - Guide pratique", Publication du Comité International de l'IASS pour la prévention des risques professionnels dans l'industrie chimique", Heidelberg, Allemagne, 1990 ;
- (22) INRS, "Stockage et transvasement des produits chimiques dangereux" ; ED753, Paris, 1993 ;
- (23) GIFAP, "Directives pour le stockage sans risque de produits phytosanitaires", novembre 1989 ;
- (24) Gilliane Girod, « Comment améliorer la sécurité et réduire les risques dans les manipulations de produits dangereux », revue « Préventique et sécurité », supplément sciences et techniques, n°27 mai-juin 1996
- (25) SDO H. Munich, « South African Sulphur Fire », *Fire International*, september 1996
- (26) J.P. Pineau, C. Cwiklinski, G. Marlair, C. Michot, "Evaluation des produits émis lors d'incendies accidentels de substances dangereuses", Communication à la conférence internationale sur l'intervention d'urgence - ER'91 ; Calgary, Canada, mai 1991 ;
- (27) C. Michot, " L'évaluation des propriétés des produits, pièce maîtresse en vue de l'identification correcte des dangers" ; *Revue R.G.S.*, mai 1992 ;
- (28) C. Cwiklinski, "L'essai en grand : une approche préventive et prévisionnelle pour l'incendie en milieu industriel", revue R.G.S. n° 90, 1990 pp 51-57.
- (29) Marlair G., Cwiklinski C., Marière F., « A Review of Large-scale fire testing focusing on the fire behaviour of chemicals », Proceedings de la conférence Interflam'96, Cambridge 26-28 Mars 1996, p 371-382 ;
- (30) Marlair G., Marière F., « Incendie et risque toxique : pour une stratégie préventive et prévisionnelle sur site industriel », Communication au colloque « Gestion d'un incendie-Coordination industriels - Sapeurs-pompiers », Le Havre, Centre de Commerce International, 10 octobre 1995, organisé par le CEPI
- (31) J. Leleu, "Réactions chimiques dangereuses", INRS ED 697, 1987 ;
- (32) L. Bretherick, "Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards", Butterworths, 5th edition, 1995.