

Analisi REACH tensioattivo nel ciclo carta

FEDERCHIMICA/AISPEC - ASSOCARTA/ATICELCA

Reach Simulation Day
10 gennaio 2008

AGENDA

- La sostanza
- Posizionamento della sostanza nel ciclo carta
- Il range di interesse per "l'impresa chimica"
- I dati necessari per la registrazione
- Dati sperimentali, read-across, modelli
- Definizione DNEL e PNEC

- Analisi dell'impiego nel ciclo carta
- Dati in-out nei blocchi logici
- Analisi Workplace
- Emissioni ambientali
- Definizione PEC

- Valutazione del rischio (modello ISS)
- Aree di criticità

La sostanza

Tensioattivo:

DOCUSATO SODICO

Acido Butanedioico, sulfo-, 1,4-bis(2-etilesil) estere, sale di sodio

CAS REGISTRY NUMBER: 577-11-7

EINECS No. 209-406-4

INVENTORY NAME(S):

Butanedioic acid, sulfo-, 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester, sodium salt

3

Posizionamento della sostanza nel ciclo carta

Il tensioattivo viene usato nel ciclo carta nella fase umida e di trattamento superficiale.

4

Range di interesse

Per la simulazione abbiamo usato un tensioattivo che "l'impresa chimica" non impiega nelle formulazioni per cartiera, ma che usiamo come esempio con le seguenti assunzioni:

"l'impresa chimica" produce il Docusato Sodico

"l'impresa chimica" produce in stabilimento europeo

"l'impresa chimica" produce in un range 100 - 1.000 ton/anno

Termine registrazione : 2013

5

I Dati chimico-fisici richiesti

7.	Informazioni sulle proprietà fisico-chimiche	KEuro	
7.1	Stato della sostanza a 20° C e 101,3 kPa		
7.2	Punto di fusione/congelamento	3	
7.3	Punto di ebollizione	3	
7.4	Densità relativa	3	
7.5	Pressione del vapore	5	
7.6	Tensione superficiale	2	
7.7	Idrosolubilità	5	
7.8	Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua	3	
7.9	Punto di infiammabilità	1	
7.10	Infiammabilità	1	
7.11	Proprietà esplosive	4	
7.12	Temperatura di autoinfiammabilità	1	
7.13	Proprietà comburenti	4	
7.14	Granulometria	2	
7.15	Stabilità nei solventi organici ed identità dei prodotti di	10	
7.16	Costante di dissociazione	3	
7.17	Viscosità	2	

Ipotesi di spesa totale ca. 50 Keuro, assumendo tutti gli studi in GLP e senza divisione dei costi

6

I Dati Tox richiesti

8.	Informazioni tossicologiche	Keuro	
8.1	Irritazione o corrosione cutanea	1	
8.1.1	Irritazione cutanea <i>in vivo</i>	1	
8.2	Irritazione degli occhi	1	
8.2.1	Irritazione degli occhi <i>in vivo</i>	1	
8.3	Sensibilizzazione cutanea	3	
8.4	Mutagenicità		
8.4.1	Studio <i>in vitro</i> della mutazione genica dei batteri	3	
	Studio <i>in vitro</i> della citogenicità su cellule di mammifero	18	
8.4.3	Studio <i>in vitro</i> delle mutazioni geniche su cellule di mammifero	15	
8.5	Tossicità acuta		
8.5.1	Per via orale	5	
8.5.2	Per inalazione	20	
8.5.3	Per via dermica	5	
8.6	Tossicità da dose ripetuta		
8.6.1	Studio della tossicità a dose ripetuta a breve termine (28 giorni)	100	
8.6.2	Studio di tossicità subcronica (90 giorni)	110	
8.7	Tossicità per la riproduzione		
8.7.1	Screening della tossicità per la riproduzione/lo sviluppo	60	
8.7.2	Studio della tossicità per lo sviluppo prenatale	70	
8.7.3	Studio della tossicità per la riproduzione su due generazioni	400	
8.8	Tossicocinetica		
8.8.1	Valutazione del comportamento tossicocinetico della sostanza	30	
8.9	Studio della cancerogenicità	700	

Totale costi ca. 250 KEuro (iniziali), a cui potrebbero aggiungersi altri costi da concordare con Autorità.

7

I Dati EcoTox richiesti

9.	Informazioni ecotossicologiche	Keuro	
9.1	Tossicità acquatica		
9.1.1	Sperimentazione della tossicità a breve termine su invertebrati	10	
9.1.2	Studio dell'inibizione della crescita su piante acquatiche (specie)	10	
9.1.3	Sperimentazione della tossicità a breve termine su pesci	10	
9.1.4	Sperimentazione dell'inibizione respiratoria su fanghi attivi	1	
9.1.5	Sperimentazione della tossicità a lungo termine su invertebrati	14	
9.1.6	Sperimentazione della tossicità a lungo termine su pesci	14	
9.1.6.1	Prova di tossicità su pesci nelle prime fasi di vita (fels)	46	
9.1.6.2	Prova di tossicità a breve termine su pesci nelle fasi di embrione e di	5	
9.1.6.3	Prova di crescita di pesci in fase giovanile	10	
9.2	Degradazione		
9.2.1	Biotica		
9.2.1.1	Biodegradabilità totale	5	
9.2.1.2	Sperimentazione di simulazione sulla degradazione finale nelle acque	5	
9.2.1.3	Sperimentazione di simulazione sul suolo (per le sostanze con un	33	
9.2.1.4	Sperimentazione di simulazione su sedimenti (per le sostanze con un	60	
9.2.2.1	Idrolisi come funzione del pH.	7	
9.2.3	Identificazione dei prodotti di degradazione	100	
9.3.1	Studio di screening dell'adsorbimento/desorbimento	3	
9.3.2	Bioaccumulo nelle specie acquatiche, preferibilmente pesci	40	
9.3.3	Informazioni supplementari sull'adsorbimento/desorbimento	46	
9.4.1	Tossicità a breve termine per gli invertebrati	3	
9.4.2	Effetti sui microorganismi del suolo	30	
9.4.3	Tossicità a breve termine per le piante	11	

Totale costi ca. 200 KEuro (iniziali), a cui potrebbero aggiungersi altri costi da concordare con Autorità.

8

Dati sperimentali, read-across, modelli

Table 1. Summary of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate Data			
Endpoints	Butanedioic acid, sulfo-1,4-bis(2-ethylhexyl) ester, sodium salt (577-11-7)	Butanedioic acid, sulfo-1,4-bis(1,3-dimethylbutyl) ester, sodium salt (2373-38-8)	Butanedioic acid, sulfo-1,4-dicyclohexyl ester, sodium salt (23386-52-9)
Melting Point (°C)	153 – 157 (m)	349.8 (e)	203 (m)
Boiling Point (°C)	> 300 (e) Decomposition	> 300 (e) Decomposition	> 300 (e) Decomposition
Vapor Pressure (hPa at 25°C)	< 2.2 × 10 ⁻¹¹ (e)	< 1.0 × 10 ⁻⁶ (e)	< 1.0 × 10 ⁻⁵ (e)
Log K _{ow}	3.95 (e)	1.84 (e)	1.76 (e)
Water Solubility (mg/L at 25°C)	15,000 (m)	300,000 – 320,000 (m)	120,000 (m)
Direct Photodegradation	22.9 × 10 ⁻¹² (e)	17.4 × 10 ⁻¹² (e)	24.6 × 10 ⁻¹² (e)
Indirect (OH) Photodegradation Half-life (t _{1/2})	5.6 h (e)	7.3 h (e)	5.2 h (e)
Stability in Water ¹ (Hydrolysis) (t _{1/2})	6.7 years at pH 7 (e)	156 years at pH 7 (e)	14.5 years at pH 7 (e)
Fugacity (Level III Model)			
Air (%)	1.6	0.9	0.9
Water (%)	37.3	38.7	40.8
Soil (%)	59.9	60.3	58.3
Sediment (%)	1.3	0.1	—
Biodegradation at 28 days (%)	66.4 (m)	40.3 (m)	35.9 (m)

(m) = measured data (i.e., derived from testing); (e) = estimated data (i.e., derived from modeling); — indicates that endpoint was not addressed for this chemical. ¹EPA recommended that hydrolysis be measured for one of the category members

Molecular Weight : 444,56

9

Dati sperimentali, read-across, modelli

Table 2. Summary of Environmental Effects – Aquatic Toxicity Data			
Endpoints	Butanedioic acid, sulfo-1,4-bis(2-ethylhexyl) ester, sodium salt (577-11-7)	Butanedioic acid, sulfo-1,4-bis(1,3-dimethylbutyl) ester, sodium salt (2373-38-8)	Butanedioic acid, sulfo-1,4-dicyclohexyl ester, sodium salt (23386-52-9)
Fish 96-h LC ₅₀ (mg/L)	28 (m) 37 (m)	> 1000 (m) 1200 (m)	470 (m)
Invertebrate 48-h EC ₅₀ (mg/L)	36.2 (m)	No Data 36.2 (RA)	457 (m)
Alga 72-h EC ₅₀ (mg/L)	No Data	No Data	Growth stimulated (96-h) (m) No EC ₅₀ determined

(m) = measured data (i.e., derived from testing); (e) = estimated data (i.e., derived from modeling); (RA) = Read Across

10

Dati sperimentali, read-across, modelli

Table 3. Summary of Human Health Data

Endpoints	Butanedioic acid, sulfo-1,4-bis(2-ethylhexyl) ester, sodium salt (577-11-7)	Butanedioic acid, sulfo-1,4-bis(1,3-dimethylbutyl) ester, sodium salt (2373-35-3)	Butanedioic acid, sulfo-1,4-dicyclohexyl ester, sodium salt (23386-51-9)
Acute Oral Toxicity LD ₅₀ (mg/kg-bw)	2000 – 4200 (rat) 2600 – 4800 (mouse)	1750	3540
Acute Dermal Toxicity LD ₅₀ (mg/kg-bw)	> 10,000	4000	> 5000
Repeated-Dose Toxicity NOAEL/LOAEL Oral (mg/kg-bw/day)	(rat) NOAEL = Not established (16-wk) LOAEL ~ 1000 (rat, 16-wk) NOAEL ~ 250 (26-wk) LOAEL ~ 500 (26-wk) (dog) NOAEL = 30 (1-year) LOAEL > 30 (1-year)	(rat) NOAEL = 510 (32-d) LOAEL > 510 (32-d)	(rat) NOAEL = 960 (32-d) LOAEL > 960 (32-d)
Reproductive Toxicity NOAEL/LOAEL Oral (mg/kg-bw/day) Systemic Toxicity	NOAEL ~ 100 LOAEL ~ 500	No Data NOAEL ~ 100 LOAEL ~ 500	No Data NOAEL ~ 100 LOAEL ~ 500
Reproductive Toxicity	NOAEL ~ 100 LOAEL ~ 500 (RA)	NOAEL ~ 100 LOAEL ~ 500 (RA)	NOAEL ~ 100 LOAEL ~ 500 (RA)
Developmental Toxicity NOAEL/LOAEL Oral (mg/kg-bw/day) Maternal Toxicity	NOAEL ~ 500 LOAEL ~ 1000	No Data NOAEL ~ 500 LOAEL ~ 1000	No Data NOAEL ~ 500 LOAEL ~ 1000
Developmental Toxicity	NOAEL ~ 500 LOAEL ~ 1000	NOAEL ~ 500 LOAEL ~ 1000 (RA)	NOAEL ~ 500 LOAEL ~ 1000 (RA)
Genetic Toxicity – Gene Mutation <i>In vitro</i>	Negative	No Data Negative (RA)	No Data Negative (RA)
Genetic Toxicity – Chromosomal Aberrations <i>In vitro</i>	Negative	No Data Negative (RA)	No Data Negative (RA)

Measured data in bold text. (RA) = Read Across

I dati sono quelli disponibili in letteratura: il registrante DEVE ottenere una lettera di accesso dal proprietario dei dati.

Come ipotesi conservativa (prezzo pieno e nessuna condivisione dei dati) il costo dei test sarà:

Euro 500.000 a cui aggiungere altri 100/1.000 KE in funzione dei risultati della CSA.

11

Definizione DNEL e PNEC

NOAEL_{systemic tox} 100 mg/kg bw/day
applichiamo un fattore 10x10= 100

(Motivazione: abbiamo un dato a 28 gg su ratto, consideriamo validi per vita riproduttiva media e 10 variazione intraspecie e 10 interspecie)

DNEL : 1 mg/kg bw/day

(attenzione di tratta di una prima approssimazione)

Acquatic Tox. LC₅₀ 36 mg/L (3 acute)
applichiamo un fattore 10x10x10=1000

(Motivazione: abbiamo 3 acute con l'alga indicata ma senza LC₅₀, applichiamo il fattore 10 per pesci, 10 per crostacei e 10 per alga)

PNEC : 0,036 mg/L

Definizioni:

PEC Predicted Environmental Concentration

PNEC: Predicted No Effect Concentration

LC₅₀: Median Lethal Concentration

NOAEL: No Observed Adverse Effect Level

DNEL: Derived No-Effect Level

NAEC: No Adverse Effect Concentration

12

Analisi dell'impiego nel ciclo carta

I tensioattivi sono usati tipicamente in:

Fase IMPASTO (come antischiuma)

ca 500 g/ton carta, supporto

Fase PATINATURA (come antischiuma)

ca 500 g/ton patina (ca 20 kg/d) #

Nota : # dati stimati in eccesso

13

Dati in-out nel blocchi logici

*Produzione totale cartiera 200 ton/giorno
di cui 160 ton di supporto e 40 ton di patina
per questi volumi di carta trattata si usano:*

FASE IMPASTO

80 kg giorno di antischiuma

FASE PATINATURA

20 kg giorno di antischiuma

*Attenzione: assumiamo che il solo tensioattivo utilizzato in una cartiera
tipo sia il Docusato Sodico*

14

Analisi Workplace

Fase IMPASTO - (dimensioni medie del reparto impasto: 16.500 m³, temperatura d'esercizio: 30 °C, tempi di carica: 30' ogni 10 - 12 gg., tipo ventilazione: forzata, 3 - 5 ricambi/ora).

Fase PATINATURA - (dimensioni medie del reparto cucina patina: 2.400 m³, temperatura d'esercizio: 35 °C, tempi di carica: 16' ogni 8 ore, tipo ventilazione: naturale e forzata, 2 - 3 ricambi/ora).

Gli operatori di produzione intervengono manualmente, in fase di carico, utilizzando regolarmente i DPI indicati dalla SDS.

15

Analisi Workplace

Il tensioattivo ha una tensione di vapore molto bassa e non vengono utilizzate fasi con formazione di aerosol.

Gli antischiuma sono dosati automaticamente o manualmente e, in ogni caso, i lavoratori usano, nelle fasi di carico e di controllo, gli appropriati DPI.

Per la simulazione usiamo il modello ISS utilizzando il modulo D che identifica una fase evaporativa da un punto d'impianto definito come fonte unica di esposizione della quantità di sostanza dispersa nella massa.

Usiamo per semplicità un unico scenario espositivo (Patinatura), ipotizzando una superficie di scambio di 50 m². (caso conservativo perché la sostanza è presente nella massa della cellulosa), la Q totale trattata (100 kg/d) e le condizioni di area più conservative (ventilazione con 3 ricambi ora), per un tempo di esposizione (attività di carico) di 48' al giorno a 30°C.

16

Workplace Utilizzo modello ISS

Microsoft Excel - Schema di calcolo Val Rischio tossicologico II

File Modifica Visualizza Inserisci Formato Strumenti Dati Pagine 2 Acrobat

Anal = 10

Matrix: MW 18

Parametri di input	Calcoli intermedi	Parametri inseriti	Output
MV (g/mole)			444.46
VP 25 °C (Pa)			0.01
LogKow			3.96

Nome sostanza: **DOCUSATO SODICO**
 Indirizzo: **ANIEC/BIOMA carta**
 Volume locale (m³): 2400
 Tasso di generazione (mg/min): 0.33
 Tasso di ventilazione locale (m³/min): 100

D

Evaporazione da miscela	
Area di rilascio (m²)	50
Temperatura locale (K)	303
Tasso di ventilazione (m³/min)	100
Concentrazione iniziale (mg/m³)	0
Volume locale (m³)	2400
Tempo t (min)	4
Durata evento (min)	4
Peso molecolare sostanza (g/mole)	444.46
Concentrazione sostanza	629
Peso molecolare miscela (g/mole)	33
Tensione di vapore 25 °C (Pa)	0.01
Concentrazione miscela (mg/m³)	1E-06
Tensione di vapore parziale 25 °C (Pa)	3.E-07
Tensione di vapore parziale a T (Pa)	3.E-07
Esposizione inalatoria media (mg/m³)	2,6E-06
Dose inalatoria (mg kg⁻¹ gg⁻¹)	1,83E-08
Esposizione cutanea (mg/cm² AIR)	2,61E-12
Dose cutanea (mg kg⁻¹ gg⁻¹) AIR	1,36E-12
Esposizione orale (mg/cm² AIR)	2,61E-12
Dose orale (mg kg⁻¹ gg⁻¹) AIR	2,48E-10
Dose totale	1,88E-08

Evaporazione da miscela mg/m³

Pronto

Analisi Workplace

Dati di misura delle concentrazioni del chemical in ambiente di lavoro:

NON DISPONIBILI

Il dato ricavato dal programma ISS determina un valore stimato di esposizione di:

Esposizione inalatoria media (mg/m³) 2,6E-06

Dose inalatoria (mg kg⁻¹ gg⁻¹) 1,83E-08

Dose cutanea (mg kg⁻¹ gg⁻¹) AIR 1,36E-12

Dose orale (mg kg⁻¹ gg⁻¹) AIR 2,48E-10

N.B. le dosi cutanea ed orale sono ricavate dal dato stimato di concentrazione ambientale

Emissioni Ambientali

Trattamento acque aziendale, raccoglie le acque del sito e i tensioattivi sono trattati con un impianto chimico-fisico e biologico.

Non abbiamo un dato specifico, ma l'efficienza media (calcolata sul COD) è pari all'85 %.

- Portata refluo ca 8.000 m³/d*
- Q docusato (80+20)= 100 kg*
- Concentrazione refluo = 12.5 mg/l*
- Fattore diluizione corpo recettore (1:100)*

19

Definizioni PEC

*Quantità emessa dal trattamento acque 1.87 mg/L
diluizione 1:100*

*Concentrazione nel corpo recettore
0.0187 mg/L*

20

Valutazione del rischio

Rischio salute:

il valore DNEL di 1 mg/kg bw/day come orale/ratto è ampiamente superiore ai dati stimati di esposizione in ambiente di lavoro di 2.48E-10 mg/kg bw/day per l'esposizione orale e anche ai dati inalatorio e cutaneo calcolati.

NO RISK

Una definizione più precisa viene fatta attraverso il RIP sulla valutazione rischio per l'uomo:

100 mg/kg NOAEL : 4 (Fattore correttivo animale/uomo) × 70 kg/bw (peso medio persona) : 10 m³/person (Q aria respirata in un turno di lavoro) -->

*176 mg/m³ NAEC Worker >>> 2.61E-06 mg/m³
Esposizione inalatoria media*

21

Valutazione del rischio

Rischio ambiente:

il valore di PEC da stima è di 0.0187 mg/L e risulta inferiore al livello PNEC definito di 0,036 mg/L quindi il rapporto PEC/PNEC < 1

NO RISK

22

Risultato simulazione

Mancano dati cronici - Utilizzati dati di letteratura

DNEL e PNEC elaborati

Mancano valori sperimentali di esposizione

Usando il modello ISS non sembrano evidenziarsi criticità per l'ambiente di lavoro.

Ambiente acquatico non critico sulla base delle stime

23

Aree di criticità

Nessun dato proprietario - Costi molto alti e dati mancanti, ovvero ricaduta costi ed impegno nel reperimento di dati oggettivi.

Mancano dati sperimentali su esposizioni in Cartiera.

Il calcolo dell'esposizione sul Workplace è stata fatta usando nel modello ISS, dati da meglio affinare.

Stima di rilascio ambientale basata su COD totale è molto generica, tale dato dovrebbe essere validato da una verifica del MBAS per tensioattivi anionici.

Occorre integrare i dati emissivi con un modello che tenga conto della buona biodegradabilità.

24

Conclusioni

Per l'impiego del Docusato Sodico (tensioattivo anionico) in cartiera, usando questa simulazione, non ci sarebbero problemi.

La simulazione appare comunque "debole" e mancano dati di tossicità cronica, sia ambientale che su mammifero.

Pertanto sarebbe opportuno confermare i dati espositivi stimati con modelli più affinati e con rilevazioni oggettive.