

Analisi REACH: colorante nel ciclo carta

FEDERCHIMICA/AISPEC - ASSOCARTA/ATICELCA

**Reach Simulation Day
10 gennaio 2008**

AGENDA

- Sostanza
- Posizionamento della sostanza nel ciclo carta
- Range di interesse
- 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

Sostanza

COLORANTE

BASIC GREEN 4

malachite green hydrochloride malachite green oxalate

C.I. Basic Green 4; malachite green [1]

C.I. Basic Green 4; malachite green oxalate [2]

malachite green [1]

malachite green oxalate [2]

CAS

18015-76-4 [2]

2437-29-8 [2]

569-64-2 [1]

EINECS

209-322-8 [1]

219-441-7 [2]

241-922-5 [2]

INDEX

602-096-00-5

Posizionamento della sostanza nel ciclo carta

- Nel ciclo carta, i coloranti sono utilizzati nella fase di preparazione impasti.
- **Attenzione!**
La simulazione è effettuata utilizzando come sostanza di riferimento un colorante non realmente impiegato dalla cartiera.
- La sostanza è classificata di legge e ha un dossier tox completo.

Range di interesse

- La sostanza è classificata come pericolosa ai sensi della direttiva 67/548/CEE (inclusa in annex I):
Repr. Cat. 3; R63
Xn; R22
Xi; R41
N; R50-53
- Il range di produzione della sostanza è:
100-1000 ton/anno.
- Il termine per la registrazione della sostanza è
1° dicembre 2010 (R50-53 \geq 100 t/a).
- Per la sostanza è previsto un Chemical Safety Assessment (pericolosa e \geq 10 t/a).

Dati chimico-fisici richiesti

| | | | |
|------|---|----|--|
| 7. | Informazioni sulle proprietà fisico-chimiche | | |
| 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-ottano/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 | |

Totale ca 50 KEuro

Dati tox richiesti

| | | | |
|-----------|--|-----|--|
| 8. | Informazioni tossicologiche | | |
| 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 ca 250 KEuro (iniziali).
Altri da concordare con le Autorità.

Dati ecotox richiesti

| | | | |
|-----------|---|-----|--|
| 9. | Informazioni ecotossicologiche | | |
| 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 microrganismi del suolo | 30 | |
| 9.4.3 | Tossicità a breve termine per le piante | 11 | |

Totale ca 200 KEuro (iniziali).
Altri da concordare con le Autorità.

Dati sperimentali, read-across, modelli

2. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS

| | |
|-------------------------------------|---|
| Physical form | Green crystalline powder with metallic lustre |
| Molecular weight | A: 365 B: 926 |
| Melting point/range (°C) | 164 (B) |
| Boiling point/range (°C) | 172-175 (B) |
| Decomposition temperature | 210 °C (B) |
| Vapour pressure (Pa(°C)) | 111 at 50°C |
| Relative density (g/ml) | 1.07 |
| Vapour density (air = 1) | 16.6 (B) |
| Fat solubility (mg/kg, °C) | Very soluble in organic solvents |
| Water solubility (mg/kg, °C) | 50 g/l at 80°C (A) |

Dati sperimentali, read-across, modelli

| Species | Route | Dose | Exposure time | Observations and remarks |
|------------------------------|-------|---|--|--|
| Rat (CD) 6/dose group | Oral | 0, 10, 30, 100 mg/kg Malachite green oxalate | Days 6-15 gestation. Sacrificed on day 20 | Conducted as a range finding study. Malachite green oxalate was administered by gavage to CD rats on day 6-15 gestation, which were then sacrificed on day 20. One female in 100mg/kg dose group was killed in extremis on day 12 post coitum. Green staining of the GI tract was apparent on necropsy. Decreased body weight gain and food consumption and an increase in water intake also occurred in the dams in the top dose group. No treatment related macroscopic changes occurred in the dams or pups. Litter size, survival in utero and mean foetal and placental weights were unaffected by treatment. No further details available (Reynolds 2001). |
| Species | Route | Dose | Exposure time | Observations and remarks |
| Rat (CD) 22/dose group | Oral | 0, 2, 10, 50 mg/kg and separately 0 and 100 mg/kg Malachite green oxalate | Days 6-15 gestation. Sacrificed on day 20 | Malachite green oxalate was administered by gavage to CD rats on day 6-15 gestation, which were then sacrificed on day 20. Five females in 100mg/kg dose group were killed in extremis. Green/blue tinged salivary glands and blue staining of the GI tract were apparent on necropsy. Decreased body weight gain and food consumption and an increase in drinking water intake also occurred in the dams in the top dose group. No treatment related macroscopic changes occurred in the dams or pups. Litter size, survival in utero and mean foetal and placental weights were unaffected by treatment. No further details available (Reynolds 2002). |

Dati sperimentali, read-across, modelli

| | | | |
|--|---|---------|--|
| Rat (Fischer 344) 8/sex/dose group | 0, 25, 100, 300, 600 and 1200 ppm in diet (approx 0, 2.5, 10, 30, 60 & 120 mg/kg bw/d)* Malachite green hydrochloride (≥ 94% purity) was tested. | 28 days | Clinical signs of toxicity were limited to a decrease in mean body weight in females at the highest dose during weeks 1 to 4 (approx 80% of controls). The liver appeared to be the target organ with increased relative liver weight (top 2 doses in males and top 3 doses in females), a dose-related increase in the levels of γ -glutamyl transferase (4.2-fold greater than control in high dose females) and minimal to mild hepatocyte vacuolisation in 7/8 females at 120 mg/kg and 1/8 and 4/8 males at 60 and 120 mg/kg, respectively evident. Slight haematological changes of no toxicological significance were also noted (Culp <i>et al.</i> , 1999). * The food intake or actual doses ingested were not presented. Approximate doses have been calculated by HSE using default values for both food intake and body weights. See Annex B. |
| Mice (B6C3F ₁) 8/sex/dose group | 0, 25, 100, 300, 600 & 1200 ppm in diet (approx 0, 5, 20, 60, 110 & 220 mg/kg bw/d)*. | 28 days | Clinical signs of toxicity were limited to a decrease in body weight (approx 91% of controls) in females at the highest dose during weeks 3 and 4. Slight changes in haematological parameters were noted in both males and females but were not considered toxicologically significant. No significant histopathological changes were evident (Culp <i>et al.</i> , 1999). * The food intake or actual doses ingested were not presented. Approximate doses have been calculated by HSE using default values for both food intake and body weights. See Annex B. |

Dati sperimentali, read-across, modelli

Phys-chem data

- 50 g/l at 80°C (A) (HSE, 2002), 10 g/l at 25°C (B) (DyStar, 2002)
- Log Kow = 0.62 (A) (Hansch et al. 1995)

Ecotoxicity data

- 96-h LC50 = 0.03 mg/l for *Lepomis macrochirus* (Bills et al., 1977).
- 48-h EC50 (*Daphnia magna*) = 0.29 mg/l
- 96-h LC50 (*Pimelax promelas*) = 0.12 mg/l
- 96-h LC50 (*Ictalurus punctatus*) = 0.14 mg/l.
- Several other studies show LC50s < 1 mg/l. (Burchmore and Wilkinson, 1993).
- 96 h fish (*O. mykiss*) LC50 = 0.26 mg/l (van Heerden, 1995).
- 96 h fish LC50 = 0.1 – 1 mg/l (DyStar, 2002).

Definizione DNEL e PNEC

- $NOAEL_{\text{systemic tox}} = 30 \text{ mg/kg}$
 - Applichiamo un fattore $10 \times 10 = 100$
Motivazioni: - abbiamo un dato a 28 gg su roditore, che consideriamo valido per vita riproduttiva media;
 - fattore 10 per variazione intraspecie;
 - fattore 10 per variazione interspecie;
 - non consideriamo i dati di tox repr.
- > **DNEL = 0,3 mg/kg bw/day.**
- Aquatic Tox. $LC50 = 0,03 \text{ mg/L}$ (2 acute)
 - Applichiamo un fattore $10 \times 10 \times 10 = 1000$
Motivazioni: - abbiamo solo 2 acute;
 - fattore 10 per pesci;
 - fattore 10 per crostacei;
 - fattore 10 per alghe.
- > **PNEC = 0.00003 mg/l.**

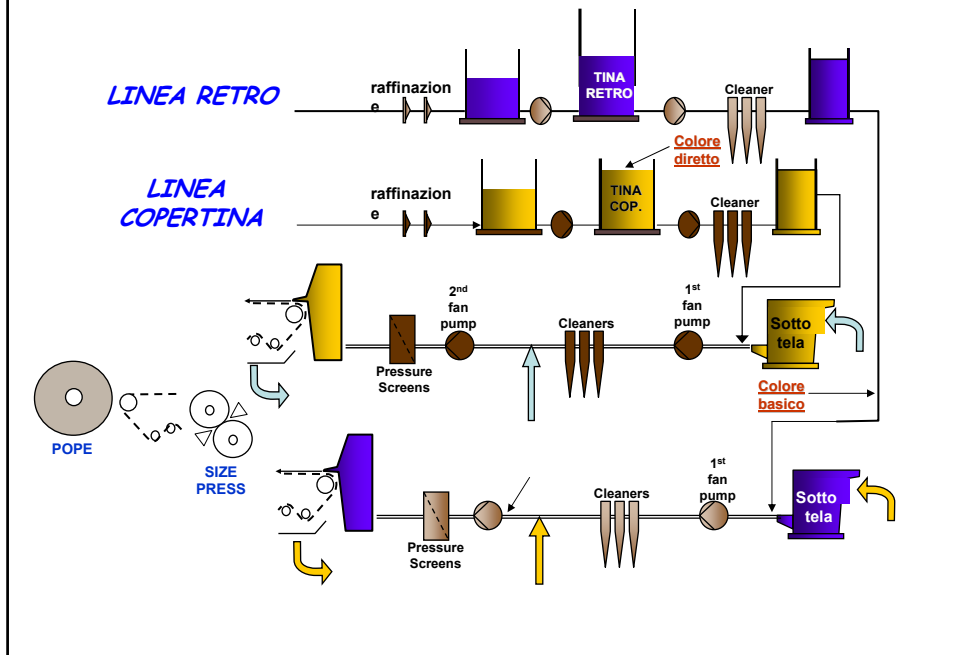
Definizioni:

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| PEC: | Predicted Environmental Concentration |
| PNEC: | Predicted No Effect Concentration |
| LC_{50} : | Median Lethal Concentration |
| NOAEL: | No Observed Adverse Effect Level |
| DNEL: | Derived No-Effect Level |
| NAEC: | No Adverse Effect Concentration |

Analisi dell'impiego nel ciclo carta

- I coloranti sono utilizzati in:
FASE IMPASTO (nella massa) / Macchina Continua.
- Si stima che, come valore massimo, si usino:
2 Kg colorante x ton carta.
- Si considera la formulazione totale liquida nel quale la sostanza è in realtà presente al 30-50%.

COLORANTE IN USO SU MC1



Dati in-out nei blocchi logici

- Produzione totale di carta nella cartiera:
1200 ton/giorno, di cui **120 ton/giorno** (10%) di carta colorata.
- **FASE IMPASTO:**
240 kg/giorno di sostanza (2 Kg colorante x ton carta x 120 ton/giorno).

Analisi Workplace

- **FASE IMPASTO:**
 - dimensioni medie del reparto impasto --> 20.000 m³;
 - temperatura d'esercizio ambiente --> 30 °C;
 - tempi di carica --> dosaggio continuo e automatizzato;
 - presenza operatore in reparto --> 30' per turno (stima);
 - tipo di ventilazione --> forzata, 3 - 5 ricambi/ora.
- Gli operatori di produzione, se intervengono manualmente in fase di carico, utilizzano regolarmente i DPI indicati dalla SDS.

Analisi Workplace

- Il colorante ha una tensione di vapore molto bassa e non viene utilizzato nelle fasi con formazione di aerosol.
- Il colorante è dosato automaticamente e con una trascurabile esposizione degli operatori.
- Si assume comunque un'esposizione media dovuta alla presenza di un operatore per 30' nell'area impasto, dove è disperso il colorante.
- I lavoratori usano, nelle fasi di carico e di controllo, gli appropriati DPI.
- Per la simulazione utilizziamo il modulo D del modello ISS, che identifica una fase evaporativa da un punto d'impianto definito come fonte unica di esposizione della quantità di sostanza nella massa.
- Usiamo per semplicità un unico scenario espositivo per i quantitativi totali trattati (240 kg/giorno) e le condizioni di area più conservative (per un tempo di 30' al giorno a 30°C).

Analisi Workplace Utilizzo modello ISS

| PARAMETRI DI ESPOSIZIONE | | Parametri di input | |
|---|------------|--|-----------------|
| Frequenza evento (d ⁻¹) | 1 | Calcoli intermedi | |
| Tasso inalatorio (m ³ /dag) | 20 | Parametri inseriti | |
| Peso corporeo (kg) | 70 | Output | |
| Frazione respirabile | 1 | MW (gmole) | 385.00 |
| Frazione assorbita per inal. | 0.75 | VP 25 °C (Pa) | 11.00 |
| Permeabilità cutanea (cm ² /h) | 3.1674E-05 | LogKow | 0.62 |
| Frazione assorb. orale | 1 | Nome sostanza | BASIC GREEN 4 |
| Totale | 1.94 | Utilizzo | COLORANTE carta |
| DPI inalatorio | no | Volume locale (m ³) | 20000 |
| DPI cutaneo | no | Tasso di generazione (mg/min) | 0.33 |
| | | Tasso di ventilazione locale (m ³ /m) | 1667 |

| Evaporazione da miscela | |
|--|----------|
| Area di rilascio (m ²) | 20 |
| Temperatura locale (K) | 303 |
| Tasso di ventilazione (m ³ /min) | 1667 |
| Concentrazione iniziale (mg/m ³) | 0 |
| Volume locale (m ³) | 20000 |
| Tempo t (min) | 0 |
| Durata evento (min) | 20 |
| Concentrazione sostanza (gmole) | 365 |
| Concentrazione sostanza | 100 |
| Peso molecolare matrice (gmole) | 18 |
| Tensione di vapore 25 °C (Pa) | 11.00 |
| Concentrazione matrice (mg/l) | 1E-05 |
| Tensione di vapore parziale 25 °C (Pa) | 5E-04 |
| Tensione di vapore parziale a T (Pa) | 7E-04 |
| Esposizione inalatoria media (mg/m ³) | 1.99E-04 |
| Dose inalatoria (mg kg ⁻¹ gg ⁻¹) | 8.92E-07 |
| Esposizione cutanea (mg/m ³) AIR | 1.99E-10 |
| Dose cutanea (mg kg ⁻¹ gg ⁻¹) AIR | 8.63E-13 |
| Esposizione orale (mg/m ³) AIR | 1.99E-10 |
| Dose orale (mg kg ⁻¹ gg ⁻¹) AIR | 1.18E-08 |
| Dose totale | 9.01E-07 |

Analisi Workplace

- Dati di misura delle concentrazioni della sostanza in ambiente di lavoro ---> **NON DISPONIBILI.**
- Il dato ricavato dal modello ISS determina un valore stimato di:
 - Esposizione inalatoria media (mg/m³) 1.99E-04
 - Dose inalatoria (mg kg⁻¹ gg⁻¹) 8.89E-07
 - Dose cutanea (mg kg⁻¹ gg⁻¹) AIR 8.63E-13
 - Dose orale (mg kg⁻¹ gg⁻¹) AIR 1.18E-08
- **Attenzione!**
Le dosi cutanea ed orale sono ricavate dal dato stimato di concentrazione ambientale.

Emissioni ambientali

- La cartiera tratta **6000 m³/giorno**.
- Le fasi di colorazione sono effettuate a campagne e non continuativamente.
- E' stimato un **grado di fissazione** del colorante alla carta del **70%** (valore conservativo che non tiene conto di recuperi e ricicli).
- La quantità di colorante verde trattato è quindi:
30% di 240 kg/giorno = **72 kg/g**.

Emissioni ambientali

- Il trattamento delle acque aziendale raccoglie le acque del sito.
- I coloranti sono sottoposti a trattamenti chimico-fisico e biologico.
- I coloranti sono un elemento importante e devono essere completamente rimossi dal refluo, per evitare colorazione delle acque.
- Le emissioni sono in genere trascurabili, in quanto il trattamento delle acque ha una fase di ossidazione chimica che degrada il colorante a fasi ossidate.
- L'efficienza del trattamento di abbattimento sui coloranti è pari al 96%.

Definizione PEC

- Quantità emessa dal trattamento delle acque:
4% di 72 kg/giorno = 2.9 kg/giorno.

$$2.9 \text{ kg/giorno} / 6000 \text{ m}^3/\text{giorno} = 0.48 \text{ mg/L.}$$

- Diluizione 1:500 (dato medio stimato)
- Concentrazione nel corpo recettore:
0,00096 mg/L.

Valutazione del rischio

- **Rischio per la salute:**
il valore DNEL di **0.3 mg/kg bw/day** come orale/ratto è ampiamente superiore ai dati stimati di esposizione in ambiente di lavoro di **1.18E-08 mg/kg bw/day** per l'esposizione orale e anche ai dati inalatorio e cutaneo calcolati ---> **NO RISK.**

Una definizione più precisa per la valutazione del rischio per l'uomo/lavoratore è fornita nel RIP:

$$30 \text{ mg/kg NOAEL} : 4_{(\text{Fattore correttivo animale/uomo})} \times 70 \text{ kg/bw}_{(\text{peso medio persona})} : 10 \text{ m}^3/\text{person}_{(\text{Q aria respirata in un turno di lavoro})}$$

---> **53 mg/m³ NAEC Worker >>> 8.89E-07 mg/m³ --->**
Esposizione inalatoria media.

Valutazione del rischio

- **Rischio per l'ambiente:**
il valore di PEC stimato è 0.0096 mg/L e risulta maggiore al valore di PNEC definito di 0.00003 mg/L.

Pertanto, il rapporto $PEC/PNEC > 1$ ----> **RISK**.

Risultato della simulazione

Molti dati di letteratura disponibili

DNEL e PNEC elaborati

Mancano valori sperimentali di esposizione

Workplace non evidenzia criticità con i parametri utilizzati

Ambiente acquatico si considera critico

Aree di criticità

- Nessun dato di proprietà ---> costi di registrazione molto alti.
- Prodotto con R63.
- Mancano dati sperimentali su esposizioni in cartiera.
- I dati sul workplace non sono completi e l'utilizzo del modello presenta alcune pecche.
- Il dato di reprotox pone inoltre alcune riserve.
- La stima di rilascio nell'ambiente è basata su dati generici di abbattimento WWTP e non su dati specifici.
- Occorre integrare i dati di emissione nell'ambiente.

Conclusioni

- Dalla simulazione dell'impiego del basic green 4 in cartiera emergono problemi per la parte ambientale.
- Occorre pertanto integrare i dati ottenuti con dati espositivi o con modelli più affinati o con dati sperimentali.