

Классификация смесевой химической продукции

Макарова Анна Сергеевна

К.т.н., ведущий научный сотрудник
кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого
развития» РХТУ имени Д.И.Менделеева

Генеральный директор
ООО «Предприятие устойчивого развития»

ГОСТ 32424-2013 «Классификация опасности по воздействию на окружающую среду»



Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения критериев, необходимых для классификации опасности химической продукции по воздействию на окружающую среду. Настоящий стандарт не распространяется на:

- готовые лекарственные средства и готовые препараты ветеринарного назначения;
- готовую парфюмерно-косметическую продукцию;
- Излучающие, ядерные и радиоактивные вещества, материалы и отходы;
- Готовую пищевую продукцию, готовые биологические активные добавки и готовые корма для животных;

Коэффициент разделения октанол/вода K_{ow} (ГОСТ 32538-2013)

является соотношением равновесных концентраций вещества растворенного в двухфазной системе, состоящей из двух практически несмешивающихся растворителей (н-октанола и воды)

$$K_{ow} = C_{\text{н-октанола}} / C_{\text{воды}}$$

C – концентрация

Будучи отношением двух концентраций, K_{ow} является безразмерным и обычно приводится в виде десятичного логарифма.

Значение $\text{Log}K_{ow}$ в диапазоне от минус 2 до 4
(для гидрофобных - свыше 5)

Коэффициент распределения зависит от температуры!!!

Почему коэффициент октанол/вода?

Для инертных органических веществ обнаружена взаимосвязь между K_{ow} и их биоаккумуляцией в рыбе. Более того, было доказано, что коэффициент распределения взаимосвязан с токсичностью для рыб, также, как с сорбцией химических веществ в твердых телах, таких как почва и осадки.

Доказан широкий спектр взаимосвязей между K_{ow} и другими свойствами веществ, имеющих отношение к экотоксикологии и химии.

Методы оценки K_{ow}

ГОСТ 32381-2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. **Определение коэффициента распределения в системе н-октанол/вода методом встряхивания колбы.**

ГОСТ 32291-2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. **Определение коэффициента распределения н-октанол/вода методом медленного перемешивания**

ГОСТ 32474-2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. **Определение коэффициента распределения н-октанол/вода методом высокоэффективной жидкостной хроматографии**



Выбор метода

Метод медленного перемешивания подходит для высоко гидрофильных веществ (с $\log K_{ow}$ больше 4).

Метод встряхивания в колбе склонен к искажению, в связи с переходом микрокапель октанола в водную фазу. С ростом значения коэффициента распределения наличие этих капель в водной фазе приводит к росту завышения концентрации испытываемого вещества. Таким образом его использование ограничено для веществ с $\log K_{ow}$ меньше 4 (максимум 5).

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии применим для диапазона значений $\log K_{ow}$ от 0 до 6.

Методы применимы для веществ которые не диссоциируют и ассоциируют, и не проявляют значительной активности на поверхности раздела фаз. Метод не применим к поверхностно-активным веществам (для них K может быть вычислен, как отношение индивидуальной растворимости ПАВ в воде и н-октаноле).



ГОСТ 32381-2013. Определение коэффициента распределения в системе н-октанол/вода методом встряхивания колбы.

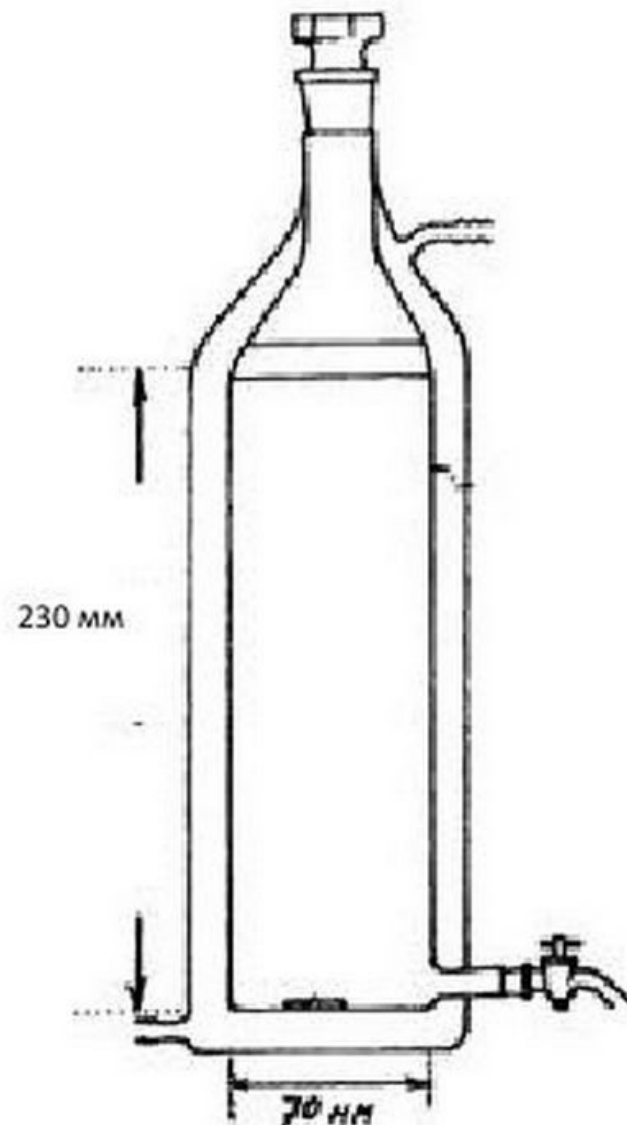
- ❑ Испытание проводится при температуре от 20 °С до 25 °С (при поддержании постоянной температуры в пределах ± 1 °С).
- ❑ В экспериментах используется чистый октанол и дистиллированная вода или бидистиллят

До определения K_{ow} два растворителя взаимно насыщаются при температуре эксперимента. Для этого необходимо тщательно перемешать две большие колбы, в одной из которых содержится н-октанол и достаточное количество воды, в другой - вода и достаточное количество н-октанола, в течение 24 часов на механическом шейкере, а затем выдерживать достаточное количество времени для разделения фаз

ГОСТ 32291-2013. Определение коэффициента распределения н-октанол/вода методом медленного перемешивания

Применяется для высоко гидрофобных веществ

Типичным отношением фаз, используемым для определения соединений со значением LogKow от 4,5 и выше, является 20-50 мл н-октанола и 950-980 мл воды на 1 литр сосуда.



ГОСТ 32474-2013. Определение коэффициента распределения н-октанол/вода методом высокоэффективной жидкостной хроматографии



Классификация смесевой продукции

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
32423—
2013

КЛАССИФИКАЦИЯ ОПАСНОСТИ СМЕСЕВОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ
ПО ВОЗДЕЙСТВИЮ НА ОРГАНИЗМ

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
32425—
2013

КЛАССИФИКАЦИЯ ОПАСНОСТИ СМЕСЕВОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ ПО ВОЗДЕЙСТВИЮ
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

Модель классификации опасности химической продукции

КЛАССИФИЦИРУЕМАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ

Имеются ли достаточные экспериментальные данные (результаты испытаний)?

не
т

Определение свойств, анализ данных, сопоставление с критериями

Установление видов и классов опасности

Химическая продукция является индивидуальным веществом?

не
т

Вещество классифицировать невозможно

Имеются ли аналоги, классифицированные с помощью экспериментальных данных?

не
т

Определение допустимости отклонения соотношения компонентов смеси по сравнению с аналогом

Установление видов и классов опасности

Имеются ли достаточные данные для применения принципов интерполяции?

не
т

Интерполирование

Установление видов и классов опасности

Имеются ли достаточные данные для применения расчетных методов?

не
т

Расчет

Установление видов и классов опасности

Смесь классифицировать невозможно

Порядок классификации смеси

- I. При наличии данных по результатам испытаний (экспериментальных данных) по смеси в целом классификация ее опасности производится на основе этих данных
- II. При отсутствии экспериментальных данных по смеси в целом для классификации ее опасности используются принципы интерполяции, изложенные в разделе 6 настоящего стандарта
- III. В случае отсутствия экспериментальных данных по смеси в целом и информации, которая позволила бы применить принципы интерполяции, для классификации используются методы оценки опасности на основе известной информации по отдельным компонентам смеси (расчетные методы)

Классификация. Допустимые отклонения

Исходное содержание компонента С, %, в смесевой химической продукции	Допустимые отклонения от первоначальной концентрации компонента, %
$\leq 2,5$	± 30
$2,5 < C \leq 10$	± 20
$10 < C \leq 25$	± 10
$25 < C \leq 100$	± 5

Для изученных смесей с известным составом, классифицированных с использованием экспериментальных данных, классификация опасности по воздействию на организм должна проводиться заново в следующих случаях:

- если произошло значительное изменение соотношения компонентов по сравнению с изученной смесью. Процентное содержание (массовое или объемное) одного или нескольких опасных компонентов в составе смеси вышло за пределы, указанные в таблице;

- если изменен состав смесевой химической продукции. Заменены или добавлены один или несколько компонентов, которые являются или могут оказаться опасными

по воздействию на организм

Классификация смеси при наличии данный по смеси в целом

Для отнесения смеси к следующим видам опасной продукции: химическая продукция, вызывающая поражения (некроз)/раздражение кожи, и химическая продукция, вызывающая серьезные повреждения/ раздражение глаз, допускается использовать только значение водородного показателя рН. Смесь может рассматриваться как вызывающая поражение (некроз) кожи/повреждения глаз (т.е. ей присваивается класс опасности 1 в обоих случаях) при условии $\text{pH} \leq 2$ или $\text{pH} \geq 11,5$ (однако оценка остаточной кислотности/щелочности является предпочтительной) .

Если имеющихся данных недостаточно для отнесения смеси к определенному(ым) виду(ам) опасной химической продукции и проведения процедуры классификации опасности, то используются принципы **интерполяции** или **расчетный метод**

Принципы интерполяции

1. Разбавление
2. Различие между партиями продукции
3. Концентрация компонентов смеси, отнесенных к более высокому классу опасности
4. Интерполяция внутри одного класса опасности
5. Схожие в значительной мере смеси
6. Смесь в аэрозольной упаковке

Разбавление

1. Смесь разбавляется химической продукцией,
 - имеющей такой же или более низкий класс опасности, чем наименее токсичный компонент исходной смеси,
 - не ожидается воздействия добавляемой продукции на опасность других компонентов

получившаяся смесь может быть классифицирована так же, как и исходная смесь

2. Если смесь, обладающая острой токсичностью по воздействию на организм, разбавляется водой или другой нетоксичной химической продукцией, то опасность получившейся смеси может быть рассчитана, исходя из данных исходной смеси.

Пример –

Если исходная смесь ($DL_{50} = 1000$ мг/кг)

Разбавлена в два раза водой

DL_{50} разбавленной смеси = 2000 мг/кг.

Различия между партиями продукции

Опасность одной партии смесевой химической продукции в основном равноценна опасности той же продукции из другой партии, произведенной тем же изготовителем или под его контролем, за исключением тех случаев, когда имеются основания полагать, что существуют обстоятельства, оказывающие влияние на опасность данной партии. В таких случаях необходимо заново классифицировать смесевую химическую продукцию.

Концентрация компонентов смеси, отнесенных к более высокому классу опасности

1 (для любого вида опасности) Если смесевая химическая продукция отнесена к классу опасности 1 и концентрация компонентов продукции, отнесенных также к классу опасности 1, увеличивается, то новую смесь следует отнести к классу опасности 1 без проведения дополнительных исследований.

2 Если смесь классифицирована как **химическая продукция, вызывающая раздражение кожи или глаз**, и отнесена к классу опасности 2, и в ней не содержатся компоненты, отнесенные к классу опасности 1 продукции, то при увеличении концентрации опасных компонентов в исходной смеси полученную смесь следует отнести к классу опасности 2, без проведения дополнительных

Интерполяция внутри одного класса опасности

Три смеси с идентичными компонентами. Смеси № 1 и № 2 относятся к одному классу. Концентрация компонентов в смеси № 3 имеет промежуточное значение между концентрациями в смесях №1 и №2. Смесь №3 принадлежит к тому же классу.

Пример:

Смесь № 1: 60 % бензола, 40 % толуола и 0 % ксилола - химическая продукция, обладающая острой токсичностью при попадании на кожу, класса 2.

Смесь № 2: 80 % бензола, 10 % толуола и 10 % ксилола - химическая продукция, обладающая острой токсичностью при попадании на кожу, класса 2.

Смесь № 3: 70 % бензола, 25 % толуола и 5 % ксилола – также классифицирована как химическая продукция, обладающая острой токсичностью при попадании на кожу, класса 2.

Схожие в значительной мере смеси

Если имеются две смеси:

- смесь № 1, состоящая из компонентов А и В, и смесь № 2, состоящая из компонентов С и В;
- концентрация компонента В одинакова в обеих смесях;
- концентрация компонента А в смеси № 1 равна концентрации компонента С в смеси № 2;
- опасность компонентов А и С хорошо изучена и эти компоненты отнесены к одному и тому же классу опасности, при этом они не оказывают влияния на степень опасности компонента В, и если смесь № 1 классифицирована на основе экспериментальных данных, то смесь № 2 может быть классифицирована аналогично (т.е. ей присваивается такой же класс опасности) без проведения дополнительных испытаний.

Схожие в значительной мере смеси (пример)

Смесь № 1

- 40 % толуола (компонент А)
- 60 % бензола (компонент В)

классифицирована как химическая продукция, обладающая острой токсичностью при попадании на кожу, класс 2

Смесь № 2

- 60 % бензола (компонент В),
- 40 % ксилола (компонент С)

в соответствии с принципом классифицирована как химическая продукция, обладающая острой токсичностью при попадании на кожу, класс 2

???

1. **концентрации бензола (компонента В) в смесях № 1 и № 2 равны (60%);**
2. **концентрация толуола (компонента А) в смеси № 1 равна концентрации ксилола (компонента С) в смеси № 2 (40 %);**
3. **толуол (компонент А) и ксиол (компонент С) не оказывают влияния на бензол (компонент В), их опасность хорошо изучена и оба компонента отнесены к классу 2 химической продукции,**

Смесь в аэрозольной упаковке

Смесь в аэрозольной упаковке может быть отнесена к такому же виду и классу опасности химической продукции, обладающей острой токсичностью при проглатывании и попадании на кожу, что и та же продукция в другой упаковке при условии, что добавленный пропеллент не оказывает влияния на опасность смеси при распылении. Данный метод интерполяции не применяется для классификации опасности смесей, обладающих острой токсичностью при ингаляционном воздействии, которая проводится отдельно



Расчетные методы классификации опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм

Показатели DL_{50} и CL_{50} для смеси в целом рассчитываются по

следующей формуле:

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ATE_i},$$
$$ATE_{mix} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ATE_i}},$$

(1)

где ATE_{mix} – расчетная оценка острой токсичности (или OOT_{mix}) – значение DL_{50} или CL_{50} для смеси;

C_i – концентрация i -го компонента смеси, выраженная в массовых или объемных процентах;

i составляет от 1 до n ;

n – число компонентов;

ATE_i – оценка острой токсичности i -го компонента (или OOT_i) – значение DL_{50} или CL_{50} .

Примечание – Если DL_{50} или CL_{50} для компонента представлены несколькими значениями или диапазоном значений или компоненту на основе экспертных оценок присвоен определенный класс опасности, ATE_i компонента принимается равной точечной оценке острой токсичности из таблицы 2

Класс 3: $50 < DL_{50} \leq 300$
мг/кг

Точечная оценка ATE_i
= 100 мг/кг

Точечная оценка острой токсичности

При проглатывании (в/ж)	Класс 1: $DL_{50} \leq 5$ мг/кг	0,5 мг/кг
	Класс 2: $5 < DL_{50} \leq 50$ мг/кг	5 мг/кг
	Класс 3: $50 < DL_{50} \leq 300$ мг/кг	100 мг/кг
	Класс 4: $300 < DL_{50} \leq 2000$ мг/кг	500 мг/кг
	Класс 5: $2000 < DL_{50} \leq 5000$ мг/кг	2500 мг/кг
При попадании на кожу (н/к)	Класс 1: $DL_{50} \leq 50$ мг/кг	5 мг/кг
	Класс 2: $50 < DL_{50} \leq 200$ мг/кг	50 мг/кг
	Класс 3: $200 < DL_{50} \leq 1000$ мг/кг	300 мг/кг
	Класс 4: $1000 < DL_{50} \leq 2000$ мг/кг	1100 мг/кг
	Класс 5: $2000 < DL_{50} \leq 5000$ мг/кг	2500 мг/кг
	...	

Оценка токсичности для смесей с общей концентрацией компонента(ов) с неизвестной токсичностью > 10 %

$$\frac{100 - \sum_{j=1}^m C_j}{ATE_{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ATE_i},$$

$$ATE_{mix} = \frac{100 - \sum_{j=1}^m C_j}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ATE_i}},$$

C_j – концентрация j -го компонента смеси с неизвестной токсичностью, выраженная в массовых или объемных процентах;

m – число компонентов с неизвестной токсичностью;

ATE_{mix} – расчетная оценка острой токсичности (или OOT_{mix}) – значение DL_{50} или CL_{50} для смеси;

C_i – концентрация i -го компонента смеси, выраженная в массовых или объемных процентах;

n – число компонентов с известной токсичностью;

ATE_i – оценка острой токсичности i -го компонента (или OOT_i) – значение DL_{50} или CL_{50} .

Концентрационные пределы компонентов, входящих в состав смеси, позволяющие классифицировать ее как вызывающую поражение (некроз)/раздражение кожи

Сумма компонентов, вызывающих поражение (некроз)/ раздражение кожи и отнесенных к следующим классам	Суммарная концентрация компонентов (C, %), позволяющая отнести смесь к следующим классам опасности химической продукции, вызывающей поражение (некроз)/раздражение кожи		
	Класс 1	Класс 2	Класс 3
Класс 1	$C \geq 5$	$5 > C \geq 1$	-
Класс 2	-	$C \geq 10$	$10 > C \geq 1$
Класс 3	-	-	$C \geq 10$
(10·класс 1) + класс 2	-	$C \geq 10$	$10 > C \geq 1$
(10·класс 1) + класс 2 + класс 3	-	-	$C \geq 10$

Концентрационные пределы компонентов, входящих в состав смеси, для которых не применим аддитивный подход, позволяющие классифицировать ее как вызывающую поражение (некроз)/раздражение кожи

Компоненты, вызывающие поражение (некроз)/ раздражение кожи, для которых не применим аддитивный подход	Суммарная концентрация компонентов C, %	Класс опасности смеси
Кислота с $pH \leq 2$	≥ 1	1
Щелочь с $pH \geq 11,5$	≥ 1	1
Другие компоненты, отнесенные к классу 1	≥ 1	1
Компоненты, отнесенные к классу 2, включая кислоты и щелочи	≥ 3	2

Классификация опасности смеси химической продукции, обладающей сенсibiliзирующим действием

Класс опасности компонентов	Суммарная концентрация компонентов (С, %), позволяющая отнести смесь к следующим классам опасности химической продукции, обладающей сенсibiliзирующим действием	
	Химическая продукция, обладающая сенсibiliзирующим действием при контакте с кожей	Химическая продукция, обладающая сенсibiliзирующим действием при вдыхании
Химическая продукция, обладающая сенсibiliзирующим действием при контакте с кожей	$C \geq 0,1$	-
Химическая продукция, обладающая сенсibiliзирующим действием при вдыхании	-	$C \geq 0,1$

Классификация опасности смесевой химической продукции, содержащей канцерогены

Класс опасности компонентов	Суммарная концентрация компонентов (С, %), позволяющая отнести смесь к канцерогену следующих классов опасности		
	1А	1В	2
Канцероген класса 1А	$C \geq 0,1$	-	-
Канцероген класса 1В	-	$C \geq 0,1$	-
Канцероген класса 2	-	-	$C \geq 0,1$

Расчетные методы классификации опасности по воздействию на окружающую среду

Острая токсичность

$$\frac{\sum C_i}{L(E)C_{50m}} = \sum_n \frac{C_i}{L(E)C_{50i}},$$

$$L(E)C_{50m} = \frac{\sum C_i}{\sum_n \frac{C_i}{L(E)C_{50i}}},$$

C_i – концентрация компонента i (массовые %);
 i составляет от 1 до n (n – число компонентов);
 $L(E)C_{50m}$ – значение CL_{50} или EC_{50} смеси в целом или ее части, состоящей из компонентов, по которым имеются экспериментальные данные;
 $L(E)C_{50i}$ – значение CL_{50} или EC_{50} компонента i , мг/л.

Хроническая токсичность

$$\frac{\sum C_i + \sum C_j}{\text{ЭкМНД}_m} = \sum_n \frac{C_i}{\text{МНД}_i} + \sum_n \frac{C_j}{0,1\text{МНД}_j},$$

$$\text{ЭкМНД}_m = \frac{\sum C_i + \sum C_j}{\sum_n \left(\frac{C_i}{\text{МНД}_i} \right) + \sum_n \left(\frac{C_j}{0,1\text{МНД}_j} \right)}$$

C_i – концентрация компонента i , способного к быстрому разложению (массовые %);
 C_j – концентрация компонента j , не способного к быстрому разложению (массовые %);
 ЭкМНД_m – эквивалент максимальной недеиствующей дозы или EC_x смеси в целом или ее части, состоящей из компонентов, для которых имеются экспериментальные данные;
 МНД_i – максимальная недеиствующая доза или EC_x компонента i , способного к быстрому разложению;
 МНД_j – максимальная недеиствующая доза или EC_x

Классификация с использованием концентрационных пределов для компонентов

Сумма компонентов, обладающих острой токсичностью для водной среды и отнесенных к классам опасности	Концентрация C , %	Класс опасности смеси
Класс $1 \cdot M$	≥ 25	1
(Класс $1 \cdot M \cdot 10$) + класс 2	≥ 25	2
(Класс $1 \cdot M \cdot 100$) + (класс $2 \cdot 10$) + класс 3	≥ 25	3

Острая токсичность

Значение $CL(EC)_{50}$, мг/л	Множитель M
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	1
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	10
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	100
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	1000
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$	10 000
Далее продолжать с шагом 10	

Спасибо за внимание

annmakarova@mail.ru

