

### Allegato B1.2.6 Informazioni relative alle sostanze adoperate, immagazzinate o prodotte in condizioni normali o che possono svilupparsi in circostanze anomale prevedibili.

#### Dati e informazioni sostanze

Nel presente paragrafo sono riportate informazioni utili in merito alle sostanze presenti in stabilimento classificate così come definito dall'Allegato 1 del DM 14 giugno 2002 recante recepimento della direttiva 2001/59/CE recante XXVIII adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose nonché le valutazioni effettuate per la corretta classificazione dei preparati prodotti sul sito di Piombino di cui, la LUCCHINI, redige la Scheda di Sicurezza in conformità con quanto previsto dalla normativa vigente.

In Tabella 1 sono riportate le informazioni relative alla classificazione in conformità alla direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti delle seguenti sostanze:

- monossido di carbonio;
- idrogeno;
- metano;
- anidride carbonica;
- idrogeno solforato;
- ossigeno;
- catrame di cokeria.

Per alcuni di questi composti, sono state riportate le informazioni, tratte dalla letteratura, utili per una migliore caratterizzazione delle sostanze nei loro aspetti chimico-fisici, tossicologici ed, eventualmente, di sicurezza.

Sono quindi riportate le valutazioni effettuate ai fini della classificazione delle sostanze e dei preparati prodotti nello stabilimento in conformità con quanto previsto direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti per:

- gas di cokeria;
- gas AFO;
- gas LDG;
- catrame di cokeria.

TABELLA 1: informazioni per la classificazione in conformità alla Direttiva 67/548/CEE.

Index n.	Nome della sostanza chimica	Note relative alla sostanza	EC.N.	CAS N.	Classificazione	Etichettatura	Note relative alle preparazioni	Limite di concentrazione
001-001-00-9	Idrogeno		215-605-7	1333-74-0	F+ ; R12	F+ R: 12 S: (2-)9-16-33		
006-001-00-2	Monossido di carbonio, carbonio ossido	E	211-128-3	630-08-0	F+; R12 Repr. Cat. 1 ; R61 T ; R23-48/23	F+ ; T R: 61-12-23-48/23 S: 53-45		

Index n.	Nome della sostanza chimica	Note relative alla sostanza	EC.N.	CAS N.	Classificazione	Etichettatura	Note relative alle preparazioni	Limite di concentrazione
008-001-00-8	Ossigeno		231-956-9	7782-44-7	O; R8	O R: 8 S: (2-)17		
016-001-00-4	Idrogeno solforato		231-977-3	7783-06-4	F+; R12 T+; R26 N; R50	F+; T+; N R:12-26-50 S: (1/2-)9-16-28-36/37-45-61	5	C>=10%: T+; R26 5%<=C<10%: T; 1%<=C<5%: Xn; R20
601-001-00-4	metano		200-812-7	74-82-8	F+ ; R12	F+ R: 12 S: (2-)9-16-33		
601-002-00-X	etano		200-814-8	74-84-0	F+ ; R12	F+ R: 12 S: (2-)9-16-33		
601-010-00-3	etilene		200-815-3	74-85-1	F+ ; R12	F+ R: 12 S: (2-)9-16-33		
601-015-00-0	acetilene		200-816-9	74-86-2	R5 R6 F+ ; R12	F+ R: 5-6-12 S: (2-)9-16-33		
601-020-00-8	benzene	E	200-753-7	71-43-2	F; R11 Carc. Cat. 1, R45 T; R48/23/24/25	F ; T R : 45-11-48/23/24/25 S : 53-45		
648-082-00-2	Catrame, carbone, alta temperatura; catrame di carbone [...]	H	266-024-0	65996-89-6	Carc. Cat. 1; R45	T R: 45 S: 53-45		
649-233-00-5	Gasoli, paraffinici; gasolio non specificato	H, N	300-277-8	93924-33-5	Carc. Cat. 2; R45	T R: 45 S: 53-45		

Index n.	Nome della sostanza chimica	Note relative alla sostanza	EC.N.	CAS N.	Classificazione	Etichettatura	Note relative alle preparazioni	Limite di concentrazione
649-270-00-7	Benzina, prima distillazione, impianto di topping; Nafta con basso punto di ebollizione	H, P	271-727-0	68606-11-1	Carc. Cat. 2; R45  Xn; R65	T  R: 45-65  S: 53-45	4	C=> 10%: T; R45-65  0.1<=C<10%: T; R45

Nota E: Alle sostanze aventi effetti specifici sulla salute delle persone (cfr. capitolo 4 dell'allegato VI), classificate come cancerogene, mutagene e/o tossiche per il ciclo riproduttivo, appartenenti alle categorie 1 o 2, viene attribuita la nota E se sono classificate anche come altamente tossiche (T+), tossiche (T) o nocive (Xn). Per dette sostanze, le frasi di rischio R20, R21, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R39, R68 (nocivo), R48 e R65 e tutte le combinazioni di queste frasi si rischio devono essere precedute dalla parola "anche"

Nota H: La classificazione e l'etichetta di questa sostanza concernono soltanto la o le proprietà pericolose specificate dalla o dalle frasi di rischio, in combinazione con le categorie di pericolo indicate. I requisiti di cui all'articolo 6 della presente direttiva relativi ai fabbricanti, ai distributori e agli importatori di questa sostanza si applicano a tutti gli altri aspetti di classificazione ed etichettatura. L'etichetta finale deve essere conforme ai requisiti della sezione 7 dell'allegato VI della presente direttiva.

Nota N: La classificazione "cancerogeno" non è necessaria se si conosce l'intero iter di raffinazione e si può dimostrare che la sostanza da cui il prodotto è derivato non è cancerogena. La presente nota si applica soltanto a talune sostanze composte derivate dal petrolio contenute nell'allegato I.

Nota P: La classificazione "cancerogeno" non è necessaria se si può dimostrare che la sostanza contiene benzene in percentuale inferiore allo 0.1% di peso/peso (Einecs n°200-753-7).

Se la sostanza è classificata come cancerogena, è necessaria anche la nota E.

Se la sostanza non è classificata come cancerogena, devono almeno comparire le frasi S(2-)23-24-62.

La presente nota si applica soltanto a talune sostanze composte derivate dal petrolio contenute nell'allegato I.

**IDENTIFICAZIONE SOSTANZA :Monossido di Carbonio (CO)**

CLASSIFICAZIONE (dir.2001/59/CE – XXVIII adeguamento)

Index n°006-001-00-2

Note relative alla sostanza E

Ec.n. 211-128-3

N. CAS: 630-08-0

Classificazione: F+; R12          Repr. Cat. 1 ; R61          T ; R23-48/23

Etichettatura: F+ ; T          R: 61-12-23-48/23          S: 53-45

**CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE**

- peso molecolare                      28 kg/kmol
- punto di fusione                      -207 °C
- punto di ebollizione                -191.3 °C
- temperatura di infiammabilità    <-191 °C
- densità (a 20 °C)                    1,15 kg/Nm<sup>3</sup>
- calore di combustione               10160 kJ/kg
- limite di esplosività inferiore    12,5%
- limite di esplosività superiore    74,2%
- temperatura di autoignizione    605 °C

**Rischi tossicologici**

Il CO possiede un'affinità per l'emoglobina del sangue 210 volte superiore a quella dell'ossigeno e, combinandosi con essa per formare la carbossemoglobina, impedisce il trasporto dell'ossigeno ai tessuti dell'organismo. Oltre a quest'azione la presenza di carbossemoglobina nel sangue interferisce con la dissociazione dell'ossiemoglobina residua, riducendo ulteriormente l'apporto di ossigeno ai tessuti.

**Esposizione a:**

- 200 ppm per 2÷3 ore: provoca mal di testa frontale;
- 400÷500 ppm, per 1 ora: nessun effetto apprezzabile;
- 400 ppm, per 1÷2 ore: mal di testa frontale e nausea;
- 400 ppm, per 2,5÷3,5 ore: mal di testa occipitale;
- 600÷700 ppm, per 1 ora: qualche effetto;
- 800 ppm, per 45 min. mal di testa, vertigini e nausea; per 2 ore: collasso e possibilità di perdita di conoscenza
- 1600 ppm, per 20 min.: mal di testa, vertigini e nausea; per 2 ore: collasso, perdita di conoscenza e possibile morte;
- 3200 ppm, per 5÷10 min.: mal di testa, vertigini; per 30 min.: perdita della conoscenza e pericolo di morte;
- 6400 ppm, per 1÷2 min.: mal di testa e vertigini; per 10÷15 min.: perdita della conoscenza e pericolo di morte;
- 12800 ppm, per 1÷3 min.: perdita di conoscenza e pericolo di morte.

**Effetti acuti (sintomi causati da varie concentrazioni di CO nel sangue):**

- 0÷10% nessun sintomo
- 10÷20% mal di testa e dilatazione dei vasi cutanei

- 20÷30% mal di testa, battito tempia, debolezza, nausea, vomito, respiro corto, polso affrettato;
- 30÷40% sintomi precedenti complicati da: diminuzione della vista, ipotensione, non-coordinazione muscolare, forte mal di testa;
- 40÷60% sintomi precedenti più: sincope, confusione mentale, incoscienza, convulsioni, respiro tipo Cheyne-Stockes, polso affrettato;
- 60÷70% convulsioni, coma, depressione funzione cardiaca e respiratoria, possibilità morte;
- 70÷80% polso debole, caduta respiratoria e morte.

- Dati tossicologici sugli animali:

inalazione ratti:	LC50	1807 ppm/4 ore
inalazione topi:	LC50	2444 ppm/4 ore
inalazione cane:	LCLo	4000 ppm/46 minuti
inalazione coniglio:	LCLo	4000 ppm
inalazione cavie:	LC50	5718 ppm/4 ore
inalazione uccello selvatico:	LD50	1334 ppm
inalazione mammifero (non ben specificato):	LCLo	5000 ppm/5 minuti

- Valori limite per ambienti di lavoro:

OSHA:	TWA-PEL	50 ppm	57 mg/m <sup>3</sup>
OSHA valore limite futuro:	TWA	35 ppm	40 mg/m <sup>3</sup>
ACGIH (1989-90):	TLV-TWA	50 ppm	57 mg/m <sup>3</sup>
	TLV-STEL	400 ppm	458 mg/m <sup>3</sup>
GERMANIA WEST (1988)	MAK	30 ppm	
URSS			20 mg/m <sup>3</sup>
FRANCIA (1988)	VME	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
AUSTRALIA	TWA	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
BELGIO	TWA	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
BULGARIA	TWA		20 mg/m <sup>3</sup>
REP. CECA & SLOVACCA	Medio / max.		30 mg/m <sup>3</sup> / 30 mg/m <sup>3</sup>
FINLANDIA	TWA	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
GERMANIA EST	Medio / max.		35 mg/m <sup>3</sup> / 110 mg/m <sup>3</sup>
GIAPPONE	TWA	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
OLANDA	TWA	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
POLONIA	TWA		30 mg/m <sup>3</sup>
ROMANIA	Medio / max.		30 mg/m <sup>3</sup> / 50 mg/m <sup>3</sup>
SVEZIA	TWA	35 ppm	40 mg/m <sup>3</sup>
SVIZZERA	TWA	50 ppm	55 mg/m <sup>3</sup>
YUGOSLAVIA	TWA	50 ppm	58 mg/m <sup>3</sup>

- Valori limite biologici

- U.S.A.:
- carbossemoglobina nel sangue ≤ 8% (fine turno)
  - nell'aria espirata ≤ 40 ppm (fine turno)
- Limite massimo di accettabilità della concentrazione di ossido di carbonio e limite massimo di esposizione nell'ambiente esterno (standard di qualità, Italia).
- concentrazione media di 1 ora: 40 mg/m<sup>3</sup>
  - concentrazione media di 8 ore: 10 mg/m<sup>3</sup>
- (i limiti sopra riportati riguardano la concentrazione totale dell'inquinante presente nell'aria previsti dal DPCM 28 marzo 1983).

Per quanto riguarda i rischi per l'uomo immediati o differiti molti medici del lavoro italiani e stranieri si sono occupati della possibile patologia derivante all'uomo dalla esposizione da CO. Tra i più autorevoli, vanno ricordati:

- Sartorelli ("Trattato di medicina del lavoro", Piccin editore, Padova),
- Molfino ("Medicina del lavoro", ed. Minerva Medica Torino),
- Caccurri ("La medicina del Lavoro", ed. Wassermann, Milano, vol. I),
- Gobbatto ("Medicina del Lavoro", Università degli studi di Padova),
- Rubino, Pettinati ("Elementi di medicina del Lavoro", ed. Minerva Medica, Torino),
- Iannaccone ("Il manuale del medico pratico", ed. Poligrafici Il Resto del Carlino, Bologna).

Quasi tutti tali autori riportano ampiamente le più significative esperienze straniere sull'argomento.

### Rischi da incendio

È pericoloso se esposto a calore o fiamme. Può reagire in modo pericoloso in presenza delle seguenti sostanze:  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $(\text{Li}+\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $(\text{K}+\text{O}_2)$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $(\text{Na}+\text{NH}_3)$ . Il CO non presenta rischi di autoaccensione spontanea.

### Incompatibilità.

Fluoro, Ossigeno, Alogeni, Ossidi Metallici, Metalli, Ossidanti.

### Patogenesi dell'ossido di carbonio

L'assorbimento del gas avviene attraverso le vie respiratorie. Il gas giunto nel torrente circolatorio sostituisce l' $\text{O}_2$  dell'emoglobina con formazione di carbossiemoglobina ( $\text{HbCO}$ ). L'affinità del CO per l'emoglobina è di circa 300 volte superiore a quella dell' $\text{O}_2$ .

In seguito a questa azione si viene a determinare uno stato di anossia di tipo anemico, in quanto è diminuita la quantità totale di emoglobina necessaria per il trasporto dell'ossigeno.

A causa del cosiddetto effetto Haldane, la presenza di  $\text{HbCO}$  determina infatti uno spostamento a sinistra della curva di dissociazione dell'emoglobina, con conseguente difficoltà di cessione dell'ossigeno a livello dei tessuti.

Sebbene il CO possa inibire parzialmente alcuni enzimi tissutali che intervengono nei processi di ossidoriduzione, non è stato dimostrato ancora con sicurezza che il CO possa causare anche una anemia di tipo istotossico.

Tuttavia, sperimentalmente, nell'intossicazione acuta da CO nel coniglio sono stati rilevati: aumento della attività aldolasica e latticodeidrogenasica e diminuzione di quelle carbonico-anidrasica e catalasica-eritrocitaria. Le scarse ricerche eseguite sull'uomo hanno messo in evidenza che solo la o-fosfogluconato deidrogenasi e la latticodeidrogenasi possono presentare variazioni nei soggetti intossicati rispetto ai controlli, risultando costantemente aumentate. Si ignora attraverso quale meccanismo si instaurino queste modificazioni, mentre appare probabile l'ipotesi che esse rappresentino fenomeni di compenso.

La gravità dell'intossicazione acuta da CO dipende quindi dalla percentuale di  $\text{HbCO}$  formatasi, che a sua volta dipende non solo dalla concentrazione del CO nell'aria, ma anche dal tempo di esposizione e dall'attività fisica del soggetto. La morte sopravviene generalmente quando i due terzi dell'emoglobina sono legati al CO.

Fortunatamente, specie in presenza di tensione di ossigeno molto elevata, la reazione fra il CO e l'emoglobina è reversibile, premessa questa indispensabile per il superamento dell'intossicazione acuta. La ventilazione alveolare rappresenta infatti una delle variabili più importanti nel determinare la formazione dell' $\text{HbCO}$ ; Forbes ha riportato che l'assorbimento del CO aumenta proporzionalmente alla ventilazione fino ad un volume/minuto di 20 l;

superato questo valore l'assunzione del CO è inferiore del 10-15% a quanto atteso se la proporzionalità continuasse ad essere rispettata.

Si riportano ora, a scopo indicativo, alcuni valori di saturazione dell'HbCO in condizioni normali di percentuale dell'ossigeno nell'aria (21% circa) e di pressione barometrica (760 mm Hg), in funzione delle ppm di CO inalate:

ppm	1	HbCO%	0,38
ppm	10	HbCO%	1,75
ppm	50	HbCO%	7,38
ppm	100	HbCO%	13,57
ppm	1000	HbCO%	60,78
ppm	10000	HbCO%	93,96
ppm	90000	HbCO%	99,35

Si ricorda che per livelli di ossigeno inferiori nell'aria inspirata, a identiche concentrazioni di CO, la saturazione dell'HbCO è maggiore. Con l'allontanamento dall'atmosfera inquinata, essendo la reazione fra CO e Hb reversibile, come detto, si ha una eliminazione del CO con l'aria espirata con conseguente riduzione progressiva delle concentrazioni dell'HbCO, secondo una funzione di tipo esponenziale; solo l'1% del gas viene ossidato dall'organismo ad anidride carbonica.

Il tempo di dimezzamento del gas in adulti a livello del mare è di circa 4-5 ore. La somministrazione di ossigeno all'1% mediante maschera facciale riduce questo tempo a circa 80 minuti; la permanenza in camera iperbarica (100% di ossigeno a 3 atm.) riduce il tempo di dimezzamento a 23,5 minuti.

#### Sintomatologia dell'intossicazione acuta da ossido di carbonio

L'intossicazione acuta da CO insorge in seguito ad inalazione massiva di CO. La prima fase è caratterizzata da cefalea costrittiva, progressivamente ingravescente, da alterazioni sensorie (calore o brividi di freddo, turbe dell'udito e della vista con vertigini ed allucinazioni) e da impotenza muscolare, per cui risulta estremamente difficoltoso per l'intossicato allontanarsi dall'ambiente inquinato. con il progredire della compromissione a carico del sistema nervoso. si rilevano alterazioni della psiche con aspetti simili a quelli che si riscontrano nell'etilismo: incapacità di distinguere tra loro brevi intervalli di tempo, di risolvere semplici problemi aritmetici, di eseguire test di attenzione e, sovente, di guidare un automezzo.

Nel secondo stadio (di stato o paralitico) il paziente giace immobile con la cute di colorito acceso; si nota una dispnea ingravescente, spesso di tipo asmatiforme, e talora può insorgere un respiro di Cheyne-Stockes.

All'ascoltazione toracica è facile il riscontro di rantoli, specie alle basi, quale espressione di zone circoscritte di edema polmonare.

A carico del sistema neuro-muscolare compaiono contrazioni tonico cloniche con trisma; notevole è l'ipotonia muscolare anche se sono talora osservabili delle convulsioni tetaniformi dei muscoli scheletrici. In qualche caso i riflessi tendinei sono aboliti; raramente è stata segnalata una iperreflessia con comparsa di segni piramidali (Babinsky). Si può avere miosi o midriasi, talora in successione tra di loro, con abolizione del riflesso corneale.

L'interessamento dell'apparato circolatorio si manifesta con polso piccolo e frequente, inizialmente e in seguito con bradicardia; i toni sono parafonici e sovente compare un soffio sistolico.

La pressione arteriosa, di regola, diminuisce; rara è l'ipertensione che peraltro peggiora i caratteri del polso (comparsa di aritmia).

Sono state documentate, in alcuni casi, elettrocardiograficamente, alterazioni a tipo ischemico a carico del miocardio, che possono giungere fino alla comparsa di un infarto. Esperimenti eseguiti con carbonio radioattivo hanno infatti evidenziato che considerevoli quantità di ossido di carbonio si concentrano a livello delle fibre miocardiche, esplicando un grave e prolungato danno a carico delle miocellule.

Va segnalata, inoltre, la frequente comparsa di ipertermia, generalmente indice di cattiva prognosi; la sua insorgenza viene attribuita all'intervento di due ordini di fattori:

(1) probabile disturbo centrale della regolazione termica (ad opera sia del CO sia dei cataboliti proteici ad azione pirogena) e (2) azione del CO sul sistema endocrino (soprattutto su tiroide ed ipofisi, con aumento del metabolismo).

Nel terzo stadio il coma si fa sempre più profondo (polso piccolo e lento, ipotensione sempre più marcata, respiro di Kussmaul) e precede di alcune ore o di qualche giorno la morte; questa sopravviene per arresto respiratorio o, più raramente, per arresto cardiaco con conseguente edema polmonare.

Tale sintomatologia compare in progressione per esposizioni variabili dalle 200 alle 1200 ppm di CO, se sufficientemente prolungate.

A titolo indicativo si segnala che i primi sintomi da intossicazione da CO compaiono generalmente per tassi di HbCO tra il 20% ed il 30% (Iannaccone), che per saturazione della carbossiemoglobina pari al 35% viene compromessa l'abilità manuale; al 40% di HbCO compare confusione mentale in aggiunta all'incremento della incoordinazione motoria; per saturazione oltre il 66% si ha, generalmente l'esito mortale, qualora non intervenga tempestivo trattamento terapeutico.

Se l'intossicato, sottoposto ad adeguata terapia supera la fase acuta, può divenire portatore di alcuni fenomeni morbosi, che rappresentano il risultato della pregressa ridotta capacità del sangue nel trasporto dell'ossigeno.

L'apparato cardiovascolare ed il sistema nervoso sono le sedi maggiormente interessate, quantunque nessun organo venga risparmiato dall'ipossia indotta dal CO.

Ovviamente la gravità dell'intossicazione, che grosso modo è proporzionale alla durata dello stato comatoso (secondo stadio), può rendere queste sequele più evidenti.

A carico dell'apparato cardiovascolare, sovente anche a distanza di tempo, insorgono alterazioni riferibili a lesioni miocardiche, ad evoluzione molto lenta. L'insufficienza relativa del circolo coronarico è responsabile delle crisi anginoidi, nelle sue varietà, fino a vere e proprie sindromi infartuali; si ritiene peraltro che queste alterazioni preesistano e vengano soltanto "slatentizzate" dall'intossicazione.

Le lesioni a livello del sistema nervoso centrale e della psiche dominano solitamente il quadro clinico nei postumi di ossicarbonismo acuto. In letteratura sono riportati casi di lesioni del nervo ottico, malacia cerebrovascolare (alterazioni dell'andatura, obnubilamento del sensorio; talora emiparesi o emiplegie), sindromi a tipo parkinsoniano e neuriti periferiche. A carico della psiche sono frequenti la confusione mentale e le turbe della memoria e dell'attenzione.

L'elettroencefalogramma non è mai univoco; talora appaiono appiattimenti delle onde con rallentamenti regionali, in altri casi sono osservabili segni riconducibili a stasi acuta dell'irrorazione cerebrale.

Come già è stato detto, anche altri organi ed apparati possono essere interessati nelle sequele di questa intossicazione acuta.

A carico dell'apparato respiratorio è abbastanza frequente notare la comparsa di un episodio broncopneumonico, che talora evolve in forma latente, senza una rilevante sintomatologia.

La crisi ematica si modifica quasi costantemente con l'instaurarsi di una poliglobulia che permane anche a distanza di tempo, acquistando talora valore diagnostico. In rari casi sarebbe stata osservata anemia di tipo perniciosiforme, da probabile disturbo di formazione del fattore intrinseco.

Alterazioni muscolari di natura emorragica possono essere responsabili delle lesioni renali talvolta riscontrabili (oliguria con ematuria e, sovente, con presenza di cilindri nel sedimento urinario).

A carico dell'apparato digerente sono di frequente riscontro le alterazioni a tipo gastroduodenitico, che in alcuni casi possono acquisire un'impronta di tipo emorragico.

Le ghiandole a secrezione interna, come già è stato accennato in altra parte della trattazione, vengono interessate dall'ossicarbonismo acuto; sequele sono riscontrabili a carico della tiroide (iperfunzione), così come della surrenale (fase iperfunzionale seguita da ipofunzione, quale indice di pregresso stress).

Esistono notevoli controversie sulla potenzialità da parte di ripetute esposizioni a basse concentrazioni di CO di indurre una malattia diagnosticabile come intossicazione professionale cronica da CO (ossicarbonismo cronico). Si ritiene generalmente che l'ipossiemia indotta dal CO possa produrre la medesima patologia riscontrabile in corso di semplice privazione di ossigeno.

Tuttavia in alcuni soggetti, esposti cronicamente all'assorbimento di piccole quantità di CO, è stata descritta la comparsa di una sintomatologia polimorfa di tipo nervoso (astenia, cefalea, segni di sofferenza vestibolare) e di alcune alterazioni elettrocardiografiche (turbe della conduzione).

Se vi sia nesso causale tra tale sintomatologia ed una protratta esposizione a basse concentrazioni di CO, allo stato attuale delle conoscenze, non è dato di sapere, tanto che alcuni autori - ricorda Iannaccone - "negano l'esistenza dell'intossicazione cronica da CO".

D'altronde una sintomatologia riferibile ad una intossicazione cronica da CO non è descritta nei forti fumatori che pure inalano quotidianamente quantità non trascurabili di CO, come è dimostrato dal fatto che in tali soggetti si può giungere a concentrazioni di carbossiemoglobina anche del 10-12%.

Il solo effetto legato ad una esposizione prolungata al CO, osservato in numerose ricerche sperimentali su animali esposti per almeno 2-3 settimane a concentrazioni di CO di circa 100 ppm (0,01%), è stato un aumento del volume globulare degli eritrociti. Questo incremento compensatorio si osserva anche nei fumatori e nei soggetti non-fumatori residenti in città con importante inquinamento atmosferico.

#### Terapia dell'intossicazione acuta da ossido di carbonio

Di fronte ad un soggetto intossicato da CO due sono i provvedimenti da prendere immediatamente: allontanare il paziente dall'ambiente inquinato (che andrà subito aereato) e praticare allo stesso la respirazione artificiale con una qualsiasi delle metodiche in uso.

La terapia di elezione dell'ossicarbonismo è tuttavia basata principalmente sulla somministrazione quanto più precoce possibile, di ossigeno puro, al fine di scongiurare i pericoli legati ad una ipossia prolungata. Poiché il CO, come detto in precedenza, ha un'affinità per l'Hb 300 volte circa superiore a quella dell'ossigeno, per ottenere la dissociazione dell'HbCO appare opportuna la somministrazione dell'ossigeno in camera iperbarica, portando il soggetto a 1,5-2 atm.

In queste condizioni, in intossicati, anche gravemente, si è talora constatata la scomparsa di tutto il corredo sintomatologico, con completa restitutio ad integrum.

Sono due, fondamentalmente, le ragioni di questi brillanti risultati: in primo luogo l'alta concentrazione di ossigeno accelera notevolmente lo svolgersi della reazione  $\text{HbCO} \rightarrow \text{HbO}_2$ , secondariamente l'ossigeno si scioglie fisicamente nel plasma favorendo una discreta, anche se non ottimale, ossigenazione dei tessuti.

Nei casi con depressione respiratoria può essere utile la somministrazione di analettici respiratori o meglio la ventilazione assistita (intubazione e impiego di un respiratore tipo Engstruem), associando sempre l'ossigenoterapia. Provvedimenti terapeutici sintomatici devono inoltre essere presi in presenza di segni di edema cerebrale o polmonare e di segni di interessamento cardiaco. Deve infine essere subito instaurata una terapia antibiotica a largo spettro per prevenire eventuali complicazioni infettive polmonari (brucopolmoniti da aspirazione).

Il paziente deve inoltre restare a riposo assoluto in quanto ogni aumento del consumo di ossigeno determinato da uno sforzo anche minimo può far cadere la pressione parziale dell' $\text{O}_2$  a livelli tali da impedirne la cessione ai tessuti.

#### Sorgenti naturali dell'ossido di carbonio

Non è stato ancora stabilito con certezza la quantità globale di ossido di carbonio disperso nell'atmosfera ambiente.

Secondo alcuni studiosi la quantità di ossido di carbonio dovuta a sorgenti naturali (in primo luogo l'ossidazione del metano naturale presente nell'atmosfera, l'ossido di carbonio emesso dagli oceani), è circa dieci volte superiore a quella emessa da attività umane. Secondo altri studiosi la quantità di ossido di carbonio dispersa dalle attività umane supera largamente quella di origine naturale.

Mc Connell e collaboratori hanno calcolato che la quantità di ossido di carbonio prodotto in natura per reazione biologica è dell'ordine di  $2,5 \cdot 10^9$  ton/anno.

Secondo Levy l'ossidazione del metano produce una quantità di ossido di carbonio superiore a quella dovuta ad attività umane.

Dalla superficie dei mari proviene la maggior quantità di ossido di carbonio, compresa tra  $43.000.000 \text{ m}^3/\text{anno}$  (LISSSLATER) e  $220.000.000 \text{ m}^3/\text{anno}$  (LINNENBON, ecc.)

Altre sorgenti di CO sono gli incendi, i vulcani, scariche elettriche nonché la germinazione dei semi.

Indubbiamente la principale sorgente di ossido di carbonio dovuta all'attività umana è il traffico automobilistico.

La permanenza dell'ossido di carbonio nell'atmosfera è di circa 2 mesi.

Il valore di fondo non sembra aumentato per cui si ritiene che esistano vari meccanismi di deossidazione e di rimozione.

L'ossidazione nell'atmosfera e l'assorbimento da parte del suolo, della vegetazione e delle acque piovane sono i principali meccanismi di questa eliminazione.

Gli oceani costituiscono il principale serbatoio per l'ossido di carbonio per la notevole quantità di ossido di carbonio disciolto nell'acqua.

A causa dell'equilibrio che esiste tra l'ossido di carbonio presente nell'aria e quello assorbito nell'acqua, la quantità di ossido di carbonio che può sciogliersi o essere disassorbito dipende dalla pressione parziale dell'ossido di carbonio nell'atmosfera e dalla temperatura dell'acqua.

L'inquinamento atmosferico da ossido di carbonio, sia all'esterno che all'interno delle abitazioni, è legato quasi esclusivamente all'intensità del traffico automobilistico. Mentre sono noti incidenti all'interno di stabilimenti industriali, per esposizione acuta ad elevata concentrazione di ossido di carbonio, non sono stati riportati danni alla popolazione a causa di incidenti più o meno gravi verificatesi all'interno di stabilimenti industriali.

La letteratura riporta invece che in soggetti non-fumatori esposti all'inquinamento atmosferico cittadino, si riscontrano concentrazioni di carbossiemoglobina nel sangue di 1,5-2%, rispetto a valori di carbossiemoglobinemia in soggetti normali, sani, a riposo e non-fumatori mai superiori a 0,60%.

**IDENTIFICAZIONE SOSTANZA: Idrogeno (H<sub>2</sub>)**

CLASSIFICAZIONE (dir.2001/59/CE – XXVIII adeguamento)

Index n°001-001-00-9

Ec.n. 215-605-7

N. CAS: 1333-74-0

Classificazione: F+; R12

Etichettatura: F+ R: 12 S: (2-)9-16-33

**CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE**

- peso molecolare 2 kg/kmol
- punto di fusione -259,18 °C
- punto di ebollizione -252,8 °C
- densità (a 0 °C) 0,089 kg/Nm<sup>3</sup>
- limite di esplosività inferiore 4,1%
- limite di esplosività superiore 74,2%
- temperatura di autoignizione 400 °C

**CARATTERISTICHE DI PERICOLOSITÀ****Rischi di incendio**

Molto pericoloso se esposto a fonti di calore, fiamme o sostanze ossidanti. Diventa infiammabile od esplosivo in miscela con aria, ossigeno o cloro.

**Rischi di esplosione**

Elevato pericolo di esplosione in presenza di calore o fiamme. Dà luogo a violente reazioni con (aria+Pt), Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub>, (diossano+Ni), F<sub>2</sub>, Li, (Mg+CaCO<sub>3</sub>), NF<sub>3</sub>, OF<sub>2</sub> (Pd+alcool isopropilico), PbF<sub>3</sub>, ossidanti.

**IDENTIFICAZIONE SOSTANZA Metano (CH<sub>4</sub>)**CLASSIFICAZIONE (dir.2001/59/CE – XXVIII adeguamento)

Index n°601-001-00-4

Ec.n. 200-812-7

N. CAS: 74-82-8

Classificazione: F+; R12

Etichettatura: F+ R: 12 S: (2-)9-16-33

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

– peso molecolare	16 kg/kmol
– punto di fusione	-182,6 °C
– punto di ebollizione	-161,5 °C
– temperatura di infiammabilità	-225 °C
– densità (a 0 °C)	0,717 kg/Nm <sup>3</sup>
– limite di esplosività inferiore	5,3%
– limite di esplosività superiore	15%
– temperatura di autoignizione	650 °C

CARATTERISTICHE DI PERICOLOSITÀRischi di incendio

Molto pericoloso se esposto a fonti di calore o fiamme.

Rischi di esplosione

Elevato pericolo di esplosione in presenza di calore o fiamme. Dà luogo a violente reazioni con BrF<sub>5</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> liquido, OF<sub>2</sub>.

Incompatibilità

Alogeni, ossidanti, aria (forma miscele esplosive).

**IDENTIFICAZIONE SOSTANZA Anidride carbonica: (CO<sub>2</sub>)**

- n. CAS 124-38-9

**CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE**

- Formula chimica: CO<sub>2</sub>
- Massa molecolare: 44,01
- Gas incolore e inodore
- Punto di fusione: -78,5 °C
- Densità vapore: 1,53

**CARATTERISTICHE DI PERICOLOSITÀ**

- Dati tossicologici sull'uomo:  
per inalazione: LCLo - 90.000 ppm/5 minuti  
per inalazione: LCLo - 100.000 ppm/1 minuto
- Dati tossicologici sugli animali  
inalazione topo: TCLo - 550.000 ppm/2 ore  
inalazione mammifero LCLo - 90.000 ppm/5 minuti (non ben specificato):
- Valori limite per ambienti di lavoro:

OSHA:	PEL-TLV	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
ACGIH (1989-90)	TLV-TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
	TLV-STEL	30000 ppm	54000 mg/m <sup>3</sup>
GERMANIA	MAK	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
AUSTRALIA OCCIDENTALE	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
BELGIO	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
BULGARIA	TWA		5000 mg/m <sup>3</sup>
REPUB. CECA & SLOVACCA	Media / punta		9000 mg/m <sup>3</sup> / 45000 mg/m <sup>3</sup>
FINLANDIA	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
GERMANIA ORIENTALE	Media / punta		9000 mg/m <sup>3</sup> / 27000 mg/m <sup>3</sup>
GIAPPONE	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
OLANDA	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
ROMANIA	Media / punta		7000 mg/m <sup>3</sup> / 10000 mg/m <sup>3</sup>
SVEZIA	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
SVIZZERA	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>
JUGOSLAVIA	TWA	5000 ppm	9000 mg/m <sup>3</sup>



- valori limite per ambienti di lavoro:

OSHA:			
- Concentrazione "ceiling" accettabile		20 ppm	28 mg/m <sup>3</sup>
- Concentrazione max. di picco ancora accettabile al di sopra del valore "ceiling" una volta in un turno di lavoro per la durata di 10 min.		50 ppm	70 mg/m <sup>3</sup>
OSHA: valore limite futuro	TWA	10 ppm	14 mg/m <sup>3</sup>
ACGIH (1989-90)	STEL	15 ppm	21 mg/m <sup>3</sup>
	TLV-TWA	10 ppm	14 mg/m <sup>3</sup>
	TLV-STEL	15 ppm	21 mg/m <sup>3</sup>
GERMANIA OCCIDENTALE	MAK	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
URSS	MAC	10 ppm	10 mg/m <sup>3</sup>
AUSTRALIA	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
BELGIO	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
BULGARIA	TWA		10 mg/m <sup>3</sup>
REPUBBL. CECA & SLOVACCA	Medio / massimo		10 mg/m <sup>3</sup> / 20 mg/m <sup>3</sup>
FINLANDIA	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
FRANCIA	TWA	5 ppm	7 mg/m <sup>3</sup>
	TLV-STEL	10 ppm	14 mg/m <sup>3</sup>
GERMANIA ORIENTALE	Medio / massimo		15 mg/m <sup>3</sup> / 15 mg/m <sup>3</sup>
GIAPPONE	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
OLANDA	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
POLONIA	TWA		10 mg/m <sup>3</sup>
ROMANIA	Medio / massimo		10 mg/m <sup>3</sup> / 15 mg/m <sup>3</sup>
SVEZIA	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
SVIZZERA	TWA	10 ppm	15 mg/m <sup>3</sup>
JUGOSLAVIA	TWA	7 ppm	10 mg/m <sup>3</sup>

Limiti all'esterno dei perimetri industriali (DPR n. 322 del 15/04/71):

Concentrazioni di punta per una durata del prelievo di 30 minuti,

con frequenza 1 volta/8 h: 0,07 ppm 0,10 mg/m<sup>3</sup>

Concentrazioni medie di prelievi di durata complessiva di 24 h: 0,03 ppm 0,04 mg/m<sup>3</sup>

Per quanto riguarda i rischi per l'uomo, immediati o differiti, si riporta di seguito quanto indicato sull'intossicazione da idrogeno solforato, al cap. 23 del "Trattato di medicina del lavoro" del Prof. Emilio Sartorelli (Piccin Editore Padova).

#### Assorbimento, metabolismo ed escrezione

L'idrogeno solforato, viene assorbito pressoché esclusivamente attraverso l'albero respiratorio per inalazione; l'assorbimento per via cutanea, seppur sperimentalmente dimostrato, assume uno scarso rilievo: in soggetti (muniti di maschera antigas) sottoposti a gravoso esercizio fisico per la durata di 30 minuti in ambienti a concentrazione del 2% di idrogeno solforato, si sono evidenziate modeste irritazioni cutanee ma nessun effetto sistemico. Nell'organismo l'idrogeno solforato, viene rapidamente ossidato a tiosolfati e solfati; solo per esposizioni a concentrazioni elevate, l'idrogeno solforato, può essere presente non metabolizzato nel sangue ed eventualmente escreto attraverso l'apparato respiratorio, conferendo All'aria espirata l'odore caratteristico. La via di eliminazione più importante è comunque quella renale, sotto forma di solfato, solfuri ed altri composti solforati.

#### Effetti sull'organismo

Gli effetti lesivi dell'H<sub>2</sub>S variano notevolmente a seconda delle condizioni di esposizione e vengono schematizzati nella tabella seguente:

Tabella: Effetti sull'organismo della esposizione ad H<sub>2</sub>S

EFFETTO OSSERVATO	CONC. AMB. (ppm)
Irritazione agli occhi	10
Irritazione alle vie respiratorie	20
Comparsa di modesti sintomi dopo molte ore di esposizione	70-150
Max. concentrazione senza gravi sintomi dopo 1 h di esposizione	170-300
Edema polmonare o broncopolmonite dopo esposizione prolungata	250-600
Comparsa di gravi sintomi dopo un'esposizione da 1/2 ad 1 ora	400-700
Improvvisa perdita di coscienza e coma	700-900
Immediata perdita di coscienza, apnea e morte in pochi minuti	1000-2000

Già a basse concentrazioni l'H<sub>2</sub>S è dotato di un'azione irritante che si manifesta soprattutto a carico degli occhi (come dimostra la elevata incidenza di cheratoconguntiviti nei filatori di viscosa) e delle vie aeree superiori: questa azione di tipo locale è dovuta al contatto diretto del gas con i tessuti e formazione di solfuri alcalini dotati di spiccato potere irritante sulle mucose.

Le lesioni oculari si manifestano, nell'ambito di concentrazioni tra le 50 e le 300 ppm, con prurito, bruciore e lacrimazione, fotofobia, flogosi ed edema, opacamento della cornea, erosione dell'epitelio corneale, con esito in offuscamento del visus.

A livello dell'apparato respiratorio le lesioni vanno dall'irritazione rinofaringea con ipersecrezione, raucedine e tosse stizzosa, alla broncopolmonite ed edema polmonare, che possono insorgere per esposizioni prolungate a concentrazioni tra le 250 e le 600 ppm.

Anche a carico delle mucose dell'apparato gastroenterico possono comparire precocemente lesioni irritative che si manifestano con nausea, vomito iperacidità e pirosi; pertanto l'esposizione ad idrogeno solforato viene in linea generale sconsigliata per i soggetti affetti da gastrite o duodenite. In condizioni di prolungata ed intensa esposizione l'H<sub>2</sub>S mostra un'azione lesiva specifica a carico del sistema nervoso centrale che si manifesta con cefalea, vertigini, eretismo psichico, tremori, astenia, convulsioni, perdita di coscienza, arresto respiratorio e coma. Questo effetto sistemico, dovuto all'H<sub>2</sub>S libero circolante, si ritiene causato dal blocco della citocromoossidasi mitocondriale con conseguente arresto della catena respiratoria cellulare. Secondo alcuni Autori parte delle manifestazioni patologiche sarebbero dovute anche alla formazione di perossidi a livello del sistema nervoso centrale; altri ritengono che, per l'effetto di paralisi respiratoria, possano avere un ruolo importante anche meccanismi riflessi legati alla stimolazione del seno carotideo.

E' noto inoltre che lo ione solfuro si combina con la emoglobina ma in quantità insufficienti a interferire con il trasporto dell'ossigeno. Un complesso analogo a quello dello ione cianuro con la metaemoglobina, porta per lo ione solfuro alla formazione di solfometaemoglobina; a differenza tuttavia della cianmetaemoglobina, la solfometaemoglobina va incontro ad un lento processo di autoriduzione con formazione di emoglobina e composti solforati.

#### Intossicazione acuta da idrogeno solforato

Tra i quadri clinici di intossicazione acuta da idrogeno solforato è possibile distinguere una forma lieve, una forma di media gravità ed una forma grave, i cui aspetti caratteristici tuttavia non sono delimitabili rigidamente.

**Forma lieve:** prevalgono in una prima fase disturbi quali cefalea, bruciore e lacrimazione agli occhi, tosse secca, nausea cui fanno seguito stato di agitazione, senso d'ebbrezza, tremore e astenia agli arti inferiori, offuscamento del visus ed infine perdita di coscienza

molto breve, per lo più della durata di pochi secondi se il soggetto viene tempestivamente allontanato dalla esposizione.

**Forma di media gravità:** esordisce con i segni premonitori sopra descritti, cui fa seguito un'improvvisa e brusca perdita di coscienza che dura qualche minuto, senza turbe respiratorie. Alla ripresa di coscienza si rendono manifesti disturbi di tipo irritativo, con la comparsa di cefalea, flogosi delle vie aeree superiori, nausea e bruciori gastrici.

**Forma grave:** l'esposizione ad alte concentrazioni di H<sub>2</sub>S determina la comparsa di un quadro clinico di estrema gravità in cui prevalgono nettamente i segni legati all'azione lesiva a livello del sistema nervoso centrale, che mascherano l'azione irritativa ed i danni a livello di altri parenchimi. Le forme gravi sono caratterizzate da perdita di coscienza improvvisa ed estremamente brusca. (il cosiddetto "coup de plomb") seguito da un coma profondo più o meno agitato, con turbe respiratorie (polipnea e respiro stertoroso), cianosi caratteristica (color ardesia) e talvolta convulsioni tonico-cloniche.

La prognosi è in funzione della rapidità con cui vengono prestati i primi soccorsi; nel caso che siano tardivi o inadeguati la morte sopravviene per arresto respiratorio o cardiaco. Se gli interventi di rianimazione sono tempestivi ed efficaci, il coma può regredire e l'evoluzione clinica caratterizzarsi da un lato per la possibile comparsa di una grave patologia irritativa a carico dell'apparato respiratorio (focolai broncopneumonici, edema polmonare), dall'altro per il manifestarsi di danni sia a livello del parenchima renale (proteinuria, ematuria, iperazotemia), sia a livello del parenchima epatico (aumento delle transaminasi, iperbilirubinemia e ittero). Le alterazioni elettroencefalografiche permangono per un periodo abbastanza lungo (5-6 giorni) dimostrando che il danno perdura anche quando gli altri segni clinici sono del tutto regrediti.

Va ricordato che l'insorgenza dell'edema polmonare in caso di intossicazione da idrogeno solforato e spesso tardivo, talvolta due o tre giorni dall'episodio acuto, il che significa la necessità di un controllo continuo di questi pazienti anche dopo che le condizioni cliniche sembrano essere nettamente migliorate.

Le intossicazioni acute, lievi o di media gravità, regrediscono di norma piuttosto rapidamente senza lasciare esiti di sorta. Le gravi invece regrediscono lentamente e sono segnalati sintomi persistenti quali cefalea, astenia e soprattutto vertigini, che sembrano legate a danni del labirinto con ipereccitabilità mono- e bi-laterale.

#### Intossicazione cronica da idrogeno solforato

La possibilità di una intossicazione cronica da idrogeno solforato cioè di una sindrome clinica legata all'esposizione prolungata a piccole concentrazioni di queste sostanze, viene generalmente negata dai diversi Autori. E' per lo più riconosciuta la possibilità di danni di tipo irritativo agli occhi o alla cute, ma si ritiene che non siano possibili effetti sistemici, in quanto il blocco enzimatico dovuto all'azione dell'H<sub>2</sub>S sarebbe un effetto rapidamente reversibile, in grado di sostenere esclusivamente quadri di intossicazione acuta.

In letteratura sono stati descritti casi di intossicazione da idrogeno solforato in industrie petrolifere e conciarie, nella produzione del rayon col processo alla viscosa, nella produzione di zucchero da barbabietola, e nelle lavorazioni comportanti la decomposizione di sostanze organiche solforate in assenza di ossigeno.

Non sono noti casi di intossicazione da idrogeno solforato nella produzione di coke metallurgico in quanto la concentrazione di questa sostanza nel gas di cokeria è molto modesta.

L'elevato potere odorizzante dell'idrogeno è il principale avvisatore di eventuali fughe del gas stesso dalle apparecchiature della cokeria nel quale la sostanza più tossica è l'ossido di carbonio.

### Presenza dell'idrogeno solforato negli ambienti esterni

L'idrogeno solforato è uno dei principali composti che rientrano nel ciclo naturale dei composti solforati. E' presente nei gas vulcanici ed è prodotto per azioni di batteri nella decomposizione delle proteine animali e vegetali.

Molti batteri, funghi e actinomiceti liberano nell'ambiente idrogeno solforato durante la degradazione di amminoacidi contenenti legami con zolfo e nella riduzione diretta dei solfati.

Il "Proteos Vulgaris Heterotroph" è un esempio di un comune batterio che produce idrogeno solforato quando si sviluppa in presenza di proteine.

La riduzione dei solfati a idrogeno solforato è realizzata da due specie di batteri anaerobici, "Desulfovibrio" e "Desulfotomaculum".

I substrati organici per questi organismi sono normalmente o acidi organici a catena corta che sono dotati di attività fermentative degli altri batteri anaerobici o materiali organici più complessi. Quindi la produzione di idrogeno solforato si può avere dove l'ossigeno è assente e sono presenti materiali organici e disponibili i solfati.

Da un punto di vista microbiologico la produzione è bilanciata da un processo che interessa una varietà di batteri presenti nel suolo e nell'acqua che può ossidare idrogeno solforato a zolfo elementare. Tra questi ci sono i batteri filamentosi "Beggiatoa" e "Triostrix".

I batteri fotosintetici appartenenti alle famiglie dei "Chromatiaceae" e "Chlorobiaceae" ossidano l'idrogeno solforato a zolfo elementare e solfato in presenza di luce e in assenza di ossigeno.

I composti dello zolfo ridotto sono in natura di nuovo ossidati dai membri del ceppo "Thiobacillus". Il risultato finale di questa azione ossidativa è la produzione di solfato che, una volta formato, è estremamente stabile a ulteriori attività chimiche naturali.

Come risultato finale di questi vari processi biologici, ne deriva che l'idrogeno solforato è presente nelle sorgenti e nei laghi e nelle loro vicinanze.

L'idrogeno solforato è contenuto in concentrazioni significative nei gas naturali e in molte acque termali.

La letteratura riporta diversi casi di intossicazione della popolazione civile per immissione nell'atmosfera di grande quantità di idrogeno solforato. Si vuole ricordare il famoso incidente di Pozo Rica (cittadina situata a circa 210 km a nord-est dalla Città del Messico) quando, a causa di una fuga di quantità notevolissima di idrogeno solforato incombusto (industria petrolifera), interessò circa 20.000 abitanti con 920 soggetti ospedalizzati, di cui 22 con esito mortale.

Si ritiene che durante questo episodio la concentrazione di idrogeno solforato nell'atmosfera della città abbia raggiunto concentrazioni dell'ordine di 1500-3000 mg/Nm<sup>3</sup>.

Casi di intossicazione, di cui 3 letali, si ebbero a Rotorua (Nuova Zelanda) per incidenti agli impianti di riscaldamento domestico che utilizzavano acque geotermiche calde con tenore di idrogeno solforato relativamente alto. Nell'atmosfera di questa città, controlli prolungati per 5 mesi hanno evidenziato concentrazioni di H<sub>2</sub>S superiori a 0,08 mg/m<sup>3</sup> (0,05 ppm) nel 35% delle misure, con valori di punta di 2 mg/m<sup>3</sup> (come media di un prelievo di 1 ora).

Disturbi alla popolazione si possono avere in vicinanza di impianti di depurazione delle acque col sistema del lagunaggio (di grandi dimensioni), generalmente a causa del cattivo odore.

In vicinanza di un impianto di lagunaggio è stata rilevata una concentrazione di punta di H<sub>2</sub>S di 0,45 mg/m<sup>3</sup> (come media di un prelievo di 1 ora).

Nell'atmosfera, l'idrogeno solforato come pure altri composti dello zolfo di origine naturale o industriale, sono interessati da reazioni di ossidazione chimica e fotochimica.

I prodotti di ossidazione sono l'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e/o ione solfato. Secondo Krasovitskaja e collaboratori la concentrazione di idrogeno solforato diminuisce di un fattore 2 tra le immediate vicinanze della sorgente e una distanza di 2,5 km. Un decremento delle concentrazioni compreso tra il 30% e un fattore 8 si verifica tra 2,5 km e 20 km.

Secondo Junge il tempo di permanenza nell'atmosfera dell'idrogeno solforato è di 17 giorni in presenza di ozono ad una concentrazione di  $0,05 \text{ mg/m}^3$ .

Robinson e Robbins hanno osservato che la permanenza dell' $\text{H}_2\text{S}$  nell'atmosfera è di circa 2 giorni con aria pulita e di solo 2 h nell'atmosfera inquinata di città.

**IDENTIFICAZIONE SOSTANZA Ossigeno (O<sub>2</sub>)****CLASSIFICAZIONE** (dir.2001/59/CE – XXVIII adeguamento)

Index n°008-001-00-8

Ec.n. 231-956-9

N. CAS: 7782-44-7

Classificazione: O; R8

Etichettatura: O R: 8 S: (2-)17

**CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE**

Composizione della sostanza:

Principali impurità: non contiene altri prodotti e/o impurezze che influenzano la classificazione del prodotto.

(Grado di purezza dichiarato: 99,5%, con N<sub>2</sub> + Ar < 0,5%; C<sub>n</sub>H<sub>n</sub> < 20vpm)

Peso molecolare 32

Stato fisico: gassoso

Odore: inodore

Solubilità in acqua: 39 mg/l

Sol. nei principali solventi org.: n.d.

Peso specifico vapori relativo all'aria: 1.1

Punto di fusione: -219 °C (rif. O<sub>2</sub> gas)Punto di ebollizione: -183°C (rif. O<sub>2</sub> gas)

Punto di infiammabilità: n.d.

Limite inferiore/superiore di infiammabilità in aria (% in vol): ossidante

Temperatura di autoaccensione: n. a.

Tensione di vapore: n.a.

Reazione pericolose: reazione violenta con gli infiammabili e con agenti riducenti, ossida violentemente i materiali organici.

**IDENTIFICAZIONE SOSTANZA Catrame di cokeria**

N. CAS: 65996-89-6

CLASSIFICAZIONE (dir.2001/59/CE – XXVIII adeguamento)

Index n°648-082-00-2

Note relative alla sostanza H

Ec.n. 266-024-0

N. CAS: 65996-89-6

Classificazione: Carc.Cat.1; R45

Etichettatura: T R: 45 S: 53-45

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

Da un punto di vista fisico, il composto si presenta quale miscela di idrocarburi avente numero di atomi di carbonio superiore a 25, che contiene altri costituenti organici ad elevato peso molecolare. Sotto l'aspetto chimico, i costituenti più abbondanti del catrame sono gli idrocarburi, i fenoli e le basi piridiche; seguono, in proporzione molto minore, i composti solforati, i nitrili, i composti eterociclici ossigenati, gli ossidi, i chetoni arilalchilici. Fra gli idrocarburi presenti nella massa catramosa si elencano i seguenti: benzene, toluene, xileni, indeni, naftalina, metilnaftalina, difenile, acenaftene, fluorene, antracene, pirene, risene, naftacene, fluorantrene; fra i composti ossigenati: fenolo, cresolo, xilenoli, naftoli, ossido di difenile; fra i composti azotati: piridina, piccolina, crinolina, isochinolina, chinaldina, indolo, acridina, carbazolo; fra i composti solforati: solfuro di carbonio, tiofene e tionaftene.

Non sono disponibili i dati sperimentali necessari ai fini della classificazione della sostanza in base agli effetti sull'ambiente così come indicato nel punto 5 della Direttiva 2001/59/CE.

In via conservativa, considerata la scarsa aggredibilità del composto da parte dei microrganismi, l'azienda classifica il prodotto R52-53: nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico (punto 38 §14 Prot. 7441). In Allegato B1.2.6 è riportata la scheda di sicurezza aggiornata della sostanza.

CLASSIFICAZIONE LUCCHINI

Classificazione: Carc.Cat.1; R45; R52-53

**IDENTIFICAZIONE PREPARATO: GAS DI COKERIA**

## CLASSIFICAZIONE:

**F+, T****R12; R23; R45; R61**

Di seguito vengono illustrate le informazioni e le valutazioni che hanno portato l'azienda alla citata classificazione del gas di cokeria, in Allegato B1.2.6 è riportata la scheda di sicurezza del prodotto compilata in conformità a quanto previsto per i preparati pericolosi dalle disposizioni di cui alle direttive 91/155/CE, 67/548/CEE e 1999/45/CEE e successive modifiche ed adeguamenti.

Il gas, prodotto durante la distillazione del carbone fossile nelle batterie di forni della cokeria, viene utilizzato in parte nella stessa cokeria ed in parte per l'alimentazione di altre utenze, alle quali viene veicolato attraverso una specifica rete di distribuzione gas (rete gas COK).

La composizione del gas dipende essenzialmente dalle caratteristiche del fossile distillato. Si assume comunque, quale composizione media di riferimento espressa come % in volume (T=25 °C e p=1 bar) quella riportata nella seguente Tabella 2.

**Tabella 2: composizione di riferimento del gas di cokeria**

<b>Sostanza</b>	<b>% in volume media di riferimento a 25°C e 1 bar</b>
H <sub>2</sub>	63.5 %
CH <sub>4</sub>	25.0 %
CO	4.6 %
CO <sub>2</sub>	1.3 %
N <sub>2</sub>	2.0 %
O <sub>2</sub>	0.2 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.0 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0 %
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.4 %

I dati relativi alla classificazione delle singole sostanze contenute nel gas così come indicato nella direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti sono riportati nella Tabella 3.

**Tabella 3: Classificazione ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti delle sostanze che compongono il gas di cokeria.**

Sostanza	Nome	CAS number	CEE index number	Classificazione 67/548/CEE e successivi adeguamenti (2001/59/CEE)
H <sub>2</sub>	Idrogeno	1333-74-0	001-001-00-9	F+; R12
CH <sub>4</sub>	Metano	74-82-8	601-001-00-4	F+; R12
CO	Monossido di carbonio	630-08-0	006-001-00-2	F+; R12 Repr. Cat. 1; R61 T; R23-48/23
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etilene	74-85-1	601-010-00-3	F+; R12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	74-84-0	601-002-00-X	F+; R12
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	71-43-2	601-020-00-8	F; R11 Carc.Cat1; R45 T; R48/23/24/25
O <sub>2</sub>	Ossigeno	74-84-0	601-002-00-X	O; R8

L'azienda ha proceduto alla valutazione delle proprietà del preparato gas di cokeria al fine di determinarne l'eventuale classificazione dal punto di vista di:

- A. infiammabilità (presenza dei composti altamente infiammabili: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e dell'infiammabile C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>);
- B. tossicità (presenza dei composti tossici: CO e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>);
- C. cancerogenicità di categoria 1 (presenza del composto C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e tossicità per la riproduzione di categoria 1 (presenza di CO).

In considerazione della estrema variabilità della composizione del gas, la classificazione è stata realizzata prendendo a riferimento la composizione standard del gas stesso (nelle condizioni di temperatura pari a 25 °C e pressione 1 bar) e in conformità con quanto indicato nell'allegato VIII del Decreto 14 giugno 2002 relativo al recepimento della direttiva 2001/59/CE recante XXVIII adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose nonché nella direttiva 1999/45/CE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi

#### **A) Valutazione della INFIAMMABILITA' del gas di cokeria**

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII § 9.1.1 chiarisce che, nel caso di preparati gassosi (miscele di gas), per la valutazione della "Infiammabilità" si assume quanto segue:

*"Le proprietà di infiammabilità di questi preparati sono determinate in conformità dell'articolo 5 della direttiva 1999/45/CE, secondo i metodi specificati nell'allegato V, parte A, della presente direttiva.*

*Tali preparati sono classificati sulla base dei risultati dei saggi eseguiti e dei criteri di cui all'allegato V, nonché di quelli della guida concernente l'etichettatura."*

In mancanza di tali saggi, peraltro non ritenuti significativi nel caso di un prodotto suscettibile a variazioni di composizione, l'azienda ha effettuato la valutazione della caratteristica mediante il metodo di calcolo proposto dalla stessa direttiva 2001/59/CE in conformità a quanto indicato nella ISO 10156 del 15.02.1996 "Gases and gas mixtures- Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets", assumendo i risultati in forma del tutto cautelativa.

**Tabella 4: Parametri Tci e ki tratti dalla ISO 10156:96 per la valutazione dell'infiammabilità del preparato**

	Contenuto massimo di gas infiammabili Tci (Table 2-ISO 10156:96)	Coefficienti di equivalenza K <sub>i</sub> (Table 1-ISO 10156:96)
<b>Idrogeno</b>	5.7	/
<b>Metano</b>	14.4	/
<b>Monossido di carbonio</b>	20	/
<b>Biossido di carbonio</b>	/	1.5
<b>Azoto</b>	/	1
<b>Etilene</b>	6	/
<b>Etano</b>	7.6	/
<b>Benzene</b>	4.2	/

Il metodo proposto richiede il calcolo di una espressione da confrontarsi con il valore di soglia, pari a 1, oltre il quale il preparato è da considerarsi altamente infiammabile (c.f.r. 9.1.1.1 della direttiva 2001/59/CEE).

Nel caso del gas di cokeria, nelle condizioni standard citate, tale parametro è risultato pari a 13.6.

Ciò conferma la evidente caratteristica di infiammabilità del gas che, in conformità a quanto indicato dalla direttiva, è classificato **R12: ALTAMENTE INFIAMMABILE**.

#### **B) Valutazione della TOSSICITA' del gas di cokeria**

Il gas di cokeria, nella sua composizione di riferimento standard, è composto da monossido di carbonio (circa il 4.6%) e da benzene (circa lo 0,4%), entrambi classificati tossici.

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII chiarisce che (§ 3.1.3):

*"Nel caso dei preparati, la classificazione relativa ai pericoli per la salute viene eseguita:*

- o nell'allegato I della presente direttiva,
- oppure nell'allegato II, parte B, della direttiva 1999/45/CE, qualora la sostanza o le sostanze non figurino nell'allegato I

della presente direttiva o vi figurino senza limiti di concentrazione”.

In riferimento a quanto indicato allegato II, parte B, della direttiva 1999/45/CE (§ 1.2, preparati gassosi):

“I limiti di concentrazione espressi in percentuale volume/volume e riportati nella successiva tabella I A determinano la classificazione del preparato gassoso in funzione della concentrazione singola del o dei gas presenti, dei quali è pure indicata la classificazione.”

**Tabella 5: Tabella I A – Allegato II, parte B, Direttiva 1999/45/CE**

**Tabella I A**

Classificazione della sostanza (gas)	Classificazione del preparato gassoso		
	T <sup>+</sup>	T	X <sub>n</sub>
T <sup>+</sup> con R26, R27, R28	concentrazione ≥ 1 %	0,2 % ≤ concentrazione < 1 %	0,02 % ≤ concentrazione < 0,2 %
T con R23, R24, R25		concentrazione ≥ 5 %	0,5 % ≤ concentrazione < 5 %
X <sub>n</sub> con R20, R21, R22			concentrazione ≥ 5 %

In base alla classificazione del CO e del C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e alla composizione del gas in condizioni standard, la percentuale di gas tossici complessiva nel gas di cokeria è pari al 5% in volume del totale (somma di 4.6% e 0.4%), valore esattamente pari al valore soglia (Tabella 5), conseguentemente il gas di cokeria è classificato **R23: tossico per inalazione**.

### **C) Valutazione cancerogenicità (effetti di categoria 1) e tossicità per la riproduzione (effetti di categoria 1)**

Il gas di cokeria, nella sua composizione di riferimento standard, è composto da monossido di carbonio (circa il 4.6%) e da benzene (circa lo 0,4%), classificati rispettivamente Repr. Cat.1- R61 e Carc. Cat 1- R45.

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII indica (§ 4.2.4):

“Qualora un preparato contenga una o più delle sostanze classificate in base ai criteri descritti in precedenza, deve essere classificato in conformità dei criteri di cui all’ 7 a 9 e parte B.6, della direttiva 1999/45/CE (i limiti di concentrazione figurano nell’allegato I della presente direttiva oppure nell’allegato II, parte B.6, della direttiva 1999/45/CE qualora la sostanza o le sostanze in questione non figurino nell’allegato I o vi figurino senza limiti di concentrazione).”

Per i gas che producono tali effetti, i limiti di concentrazione espressi in percentuale volume/volume specificati nella tabella VI A, allegato II parte B della direttiva 1999/45/CE (Tabella 6) determinano, ove necessario, la classificazione del preparato.

In base e alle indicazioni in Tabella 6 e alla classificazione delle singole sostanze:

- monossido di carbonio (CO) classificato R61;
- benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), classificato R45;

il gas di cokeria viene conseguentemente classificato:

**R45: Può provocare il cancro**

**R61: Può danneggiare i bambini non ancora nati**

Tabella 6: Tabella VI A – Allegato II, parte B, Direttiva 1999/45/CE

Tabella VI A

Classificazione della sostanza (gas)	Classificazione del preparato gassoso	
	Categorie 1 e 2	Categoria 3
Sostanze cancerogene di categoria 1 o 2 con R45 o R49	concentrazione $\geq 0,1\%$ cancerogeno R45, R49 obbligatoria secondo il caso	
Sostanze cancerogene di categoria 3 con R40		concentrazione $\geq 1\%$ cancerogeno R40 obbligatoria
Sostanze mutagene di categoria 1 o 2 con R46	concentrazione $\geq 0,1\%$ mutageno R46 obbligatoria	
Sostanze mutagene di categoria 3 con R40		concentrazione $\geq 1\%$ mutageno R40 obbligatoria
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 1 o 2 con R60 (fertilità)	concentrazione $\geq 0,2\%$ tossico per la riproduzione (fertilità) R60 obbligatoria	
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 3 con R62 (fertilità)		concentrazione $\geq 1\%$ tossico per la riproduzione (fertilità) R62 obbligatoria
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 1 o 2 con R61 (sviluppo)	concentrazione $\geq 0,2\%$ tossico per la riproduzione (sviluppo) R61 obbligatoria	
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 3 con R63 (sviluppo)		concentrazione $\geq 1\%$ tossico per la riproduzione (sviluppo) R63 obbligatoria

**IDENTIFICAZIONE PREPARATO: GAS D'ALTOFORNO**

## CLASSIFICAZIONE:

<b>F+, T</b>
<b>R12; R23; R61</b>

Di seguito vengono illustrate le informazioni e le valutazioni che hanno portato l'azienda alla citata classificazione del gas d'altoforno. In Allegato B1.2.6 è riportata la scheda di sicurezza del prodotto compilata in conformità a quanto previsto per i preparati pericolosi dalle disposizioni di cui alle direttive 91/155/CE, 67/548/CEE e 1999/45/CEE e successive modifiche ed adeguamenti.

Il gas è prodotto dall'altoforno e viene utilizzato per l'alimentazione di altre utenze, alle quali viene veicolato attraverso una specifica rete di distribuzione gas (rete gas AFO).

La composizione del gas dipende essenzialmente dalle caratteristiche del fossile distillato. Si assume comunque, quale composizione media di riferimento espressa come % in volume (T=25 °C e p=1 bar) quella riportata nella seguente Tabella 7.

**Tabella 7: composizione di riferimento del gas d'altoforno**

<b>Sostanza</b>	<b>% in volume media di riferimento a 25°C e 1 bar</b>
N <sub>2</sub>	52.8 %
CO	23.2 %
CO <sub>2</sub>	21 %
H <sub>2</sub>	3.0 %

I dati relativi alla classificazione delle singole sostanze contenute nel gas così come indicato nella direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti sono riportati nella Tabella 8.

**Tabella 8: Classificazione ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti delle sostanze che compongono il gas d'altoforno.**

Sostanza	Nome	CAS number	CEE index number	Classificazione 67/548/CEE e successivi adeguamenti (2001/59/CEE)
H <sub>2</sub>	Idrogeno	1333-74-0	001-001-00-9	F+; R12
CO	Monossido di carbonio	630-08-0	006-001-00-2	F+; R12 Repr. Cat. 1; R61 T; R23-48/23

L'azienda ha proceduto alla valutazione delle proprietà del preparato gas di altoforno al fine di determinarne l'eventuale classificazione dal punto di vista di:

- A infiammabilità (presenza dei composti altamente infiammabili: H<sub>2</sub>, CO);
- B tossicità (presenza di CO, punto 20 §14 Prot. 7441);
- C tossicità per la riproduzione di categoria 1 (presenza di CO).

In considerazione della estrema variabilità della composizione del gas, la classificazione è stata realizzata prendendo a riferimento la composizione standard del gas stesso (nelle condizioni di temperatura pari a 25 °C e pressione 1 bar) e in conformità con quanto indicato nell'allegato VIII del DM 14 giugno 2002 relativo al recepimento della direttiva 2001/59/CE recante XXVIII adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose nonché nella direttiva 1999/45/CE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi

#### **A) Valutazione della INFIAMMABILITA' del gas d'altoforno**

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII § 9.1.1 chiarisce che, nel caso di preparati gassosi (miscele di gas), per la valutazione della "Infiammabilità" si assume quanto segue:

*"Le proprietà di infiammabilità di questi preparati sono determinate in conformità dell'articolo 5 della direttiva 1999/45/CE, secondo i metodi specificati nell'allegato V, parte A, della presente direttiva.*

*Tali preparati sono classificati sulla base dei risultati dei saggi eseguiti e dei criteri di cui all'allegato V, nonché di quelli della guida concernente l'etichettatura."*

In mancanza di tali saggi, peraltro non ritenuti significativi nel caso di un prodotto suscettibile a variazioni di composizione, l'azienda ha effettuato la valutazione della caratteristica mediante il metodo di calcolo proposto dalla stessa direttiva 2001/59/CE in conformità a quanto indicato nella ISO 10156 del 15.02.1996 "Gases and gas mixtures- Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets", assumendo i risultati in forma del tutto cautelativa.

**Tabella 9: Parametri T<sub>ci</sub> e k<sub>i</sub> tratti dalla ISO 10156:96 per la valutazione dell'infiammabilità del preparato**

	Contenuto massimo di gas infiammabili T <sub>ci</sub> (Table 2-ISO 10156:96)	Coefficienti di equivalenza K <sub>i</sub> (Table 1-ISO 10156:96)
<b>Idrogeno</b>	5.7	/
<b>Monossido di carbonio</b>	20	/
<b>Biossido di carbonio</b>	/	1.5
<b>Azoto</b>	/	1

Il metodo proposto richiede il calcolo di una espressione da confrontarsi con il valore di soglia, pari a 1, oltre il quale il preparato è da considerarsi altamente infiammabile (c.f.r. 9.1.1.1 della direttiva 2001/59/CEE).

Nel caso del gas d'altoforno, nelle condizioni standard citate, tale parametro è risultato pari a 1.5.

Ciò conferma la caratteristica di infiammabilità del gas che, in conformità a quanto indicato dalla direttiva, è classificato **R12: ALTAMENTE INFIAMMABILE**.

#### **B) Valutazione della TOSSICITA' del gas d'altoforno**

Nel gas d'altoforno, nella sua composizione di riferimento standard, si misura una concentrazione di monossido di carbonio, classificato gas tossico, pari a 23.2% in volume.

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII chiarisce che (§ 3.1.3):

*“Nel caso dei preparati, la classificazione relativa ai pericoli per la salute viene eseguita:*

- *o nell'allegato I della presente direttiva,*
- *oppure nell'allegato II, parte B, della direttiva 1999/45/CE, qualora la sostanza o le sostanze non figurino nell'allegato I della presente direttiva o vi figurino senza limiti di concentrazione”.*

In riferimento a quanto indicato allegato II, parte B, della direttiva 1999/45/CE (§ 1.2, preparati gassosi):

*“I limiti di concentrazione espressi in percentuale volume/volume e riportati nella successiva tabella I A determinano la classificazione del preparato gassoso in funzione della concentrazione singola del o dei gas presenti, dei quali è pure indicata la classificazione.”*

**Tabella 10: Tabella I A – Allegato II, parte B, Direttiva 1999/45/CE****Tabella I A**

Classificazione della sostanza (gas)	Classificazione del preparato gassoso		
	T <sup>+</sup>	T	X <sub>n</sub>
T <sup>+</sup> con R26, R27, R28	concentrazione ≥ 1 %	0,2 % ≤ concentrazione < 1 %	0,02 % ≤ concentrazione < 0,2 %
T con R23, R24, R25		concentrazione ≥ 5 %	0,5 % ≤ concentrazione < 5 %
X <sub>n</sub> con R20, R21, R22			concentrazione ≥ 5 %

In base alla classificazione del CO e alla composizione del gas in condizioni standard, la concentrazione di gas tossico nel preparato è superiore al valore di soglia del 5% (Tabella 10), conseguentemente il gas d'altoforno è classificato **R23: tossico per inalazione**.

### C) Valutazione tossicità per la riproduzione (effetti di categoria 1)

Nel gas d'altoforno, nella sua composizione di riferimento standard, si misura una concentrazione di monossido di carbonio, classificato gas Repr. Cat.1- R61, pari a 23.2% in volume.

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII indica (§ 4.2.4 ):

*“Qualora un preparato contenga una o più delle sostanze classificate in base ai criteri descritti in precedenza, deve essere classificato in conformità dei criteri di cui all’ 7 a 9 e parte B.6, della direttiva 1999/45/CE (i limiti di concentrazione figurano nell’allegato I della presente direttiva oppure nell’allegato II, parte B.6, della direttiva 1999/45/CE qualora la sostanza o le sostanze in questione non figurino nell’allegato I o vi figurino senza limiti di concentrazione).”*

Per i gas che producono tali effetti, i limiti di concentrazione espressi in percentuale volume/volume specificati nella tabella VI A, allegato II parte B della direttiva 1999/45/CE Tabella 11 determinano, ove necessario, la classificazione del preparato.

In base e alle indicazioni in Tabella 11 e alla classificazione del CO, il gas d'altoforno viene conseguentemente classificato:

**R61: Può danneggiare i bambini non ancora nati**

Tabella 11: Tabella VI A – Allegato II, parte B, Direttiva 1999/45/CE

Tabella VI A

Classificazione della sostanza (gas)	Classificazione del preparato gassoso	
	Categorie 1 e 2	Categoria 3
Sostanze cancerogene di categoria 1 o 2 con R45 o R49	concentrazione $\geq 0,1\%$ cancerogeno R45, R49 obbligatoria secondo il caso	
Sostanze cancerogene di categoria 3 con R40		concentrazione $\geq 1\%$ cancerogeno R40 obbligatoria
Sostanze mutagene di categoria 1 o 2 con R46	concentrazione $\geq 0,1\%$ mutageno R46 obbligatoria	
Sostanze mutagene di categoria 3 con R40		concentrazione $\geq 1\%$ mutageno R40 obbligatoria
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 1 o 2 con R60 (fertilità)	concentrazione $\geq 0,2\%$ tossico per la riproduzione (fertilità) R60 obbligatoria	
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 3 con R62 (fertilità)		concentrazione $\geq 1\%$ tossico per la riproduzione (fertilità) R62 obbligatoria
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 1 o 2 con R61 (sviluppo)	concentrazione $\geq 0,2\%$ tossico per la riproduzione (sviluppo) R61 obbligatoria	
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 3 con R63 (sviluppo)		concentrazione $\geq 1\%$ tossico per la riproduzione (sviluppo) R63 obbligatoria

**IDENTIFICAZIONE PREPARATO: GAS D'ACCIAIERIA**

## CLASSIFICAZIONE:

<b>F+, T</b>
<b>R12; R23; R61</b>

Di seguito vengono illustrate le informazioni e le valutazioni che hanno portato l'azienda alla citata classificazione del gas d'acciaieria. In Allegato B1.2.6 è riportata la scheda di sicurezza del prodotto compilata in conformità a quanto previsto per i preparati pericolosi dalle disposizioni di cui alle direttive 91/155/CE, 67/548/CEE e 1999/45/CEE e successive modifiche ed adeguamenti.

Il gas è prodotto dall'impianto di decarburazione della ghisa per la produzione dell'acciaio e viene utilizzato per l'alimentazione di altre utenze, alle quali viene veicolato attraverso una specifica rete di distribuzione gas (rete gas LD).

La composizione del gas dipende essenzialmente dalle caratteristiche della carica del convertitore (qualità rottame). Si assume comunque, quale composizione massima di riferimento espressa come % in volume (T=25 °C e p=1 bar) quella riportata nella seguente Tabella 12.

**Tabella 12: composizione di riferimento del gas d'acciaieria**

<b>Sostanza</b>	<b>% in volume media di riferimento a 25°C e 1 bar</b>
N <sub>2</sub>	18.9 %
CO	57.0 %
CO <sub>2</sub>	19.8 %
H <sub>2</sub>	3.9 %
O <sub>2</sub>	0.2 %
Ar	0.2 %

I dati relativi alla classificazione delle singole sostanze contenute nel gas così come indicato nella direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti sono riportati nella Tabella 13.

**Tabella 13: Classificazione ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti delle sostanze che compongono il gas d'acciaieria**

Sostanza	Nome	CAS number	CEE index number	Classificazione 67/548/CEE e successivi adeguamenti (2001/59/CEE)
H <sub>2</sub>	Idrogeno	1333-74-0	001-001-00-9	F+; R12
CO	Monossido di carbonio	630-08-0	006-001-00-2	F+; R12 Repr. Cat. 1; R61 T; R23-48/23
O <sub>2</sub>	Ossigeno	74-84-0	601-002-00-X	O; R8

L'azienda ha proceduto alla valutazione delle proprietà del preparato gas d'acciaieria al fine di determinarne l'eventuale classificazione dal punto di vista di:

A infiammabilità (presenza dei composti altamente infiammabili: H<sub>2</sub>, CO);

B tossicità (presenza di CO);

C tossicità per la riproduzione di categoria 1 (presenza di CO).

In considerazione della estrema variabilità della composizione del gas, la classificazione è stata realizzata prendendo a riferimento la composizione standard del gas stesso (nelle condizioni di temperatura pari a 25 °C e pressione 1 bar) e in conformità con quanto indicato nell'allegato VIII del DM 14 giugno 2002 relativo al recepimento della direttiva 2001/59/CE recante XXVIII adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE, in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose nonché nella direttiva 1999/45/CE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi

#### **A) Valutazione della INFIAMMABILITA' del gas d'acciaieria**

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII § 9.1.1 chiarisce che, nel caso di preparati gassosi (miscele di gas), per la valutazione della "Infiammabilità" si assume quanto segue:

*"Le proprietà di infiammabilità di questi preparati sono determinate in conformità dell'articolo 5 della direttiva 1999/45/CE, secondo i metodi specificati nell'allegato V, parte A, della presente direttiva.*

*Tali preparati sono classificati sulla base dei risultati dei saggi eseguiti e dei criteri di cui all'allegato V, nonché di quelli della guida concernente l'etichettatura."*

In mancanza di tali saggi, peraltro non ritenuti significativi nel caso di un prodotto suscettibile a variazioni di composizione, l'azienda ha effettuato la valutazione della caratteristica mediante il metodo di calcolo proposto dalla stessa direttiva 2001/59/CE in conformità a quanto indicato nella ISO 10156 del 15.02.1996 "Gases and gas mixtures- Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets" (Tabella 14), assumendo i risultati in forma del tutto cautelativa.

**Tabella 14: Parametri Tci e ki tratti dalla ISO 10156:96 per la valutazione dell'infiammabilità del preparato gas d'acciaieria**

	Contenuto massimo di gas infiammabili Tci (Table 2-ISO 10156:96)	Coefficienti di equivalenza K <sub>i</sub> (Table 1-ISO 10156:96)
<b>Idrogeno</b>	5.7	/
<b>Monossido di carbonio</b>	20	/
<b>Biossido di carbonio</b>	/	1.5
<b>Azoto</b>	/	1
<b>Argon</b>		0.5

Il metodo proposto richiede il calcolo di una espressione da confrontarsi con il valore di soglia, pari a 1, oltre il quale il preparato è da considerarsi altamente infiammabile (c.f.r. 9.1.1.1 della direttiva 2001/59/CEE).

Nel caso del gas d'altoforno, nelle condizioni standard citate, tale parametro è risultato pari a 3.2.

Ciò conferma la caratteristica di infiammabilità del gas che, in conformità a quanto indicato dalla direttiva, è classificato **R12: ALTAMENTE INFIAMMABILE**.

#### **B) Valutazione della TOSSICITA' del gas d'acciaieria**

Nel gas d'acciaieria, nella sua composizione di riferimento standard, si misura una concentrazione di monossido di carbonio, classificato gas tossico, pari al 57% in volume.

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII chiarisce che (§ 3.1.3):

*“Nel caso dei preparati, la classificazione relativa ai pericoli per la salute viene eseguita:*

- *o nell'allegato I della presente direttiva,*
- *oppure nell'allegato II, parte B, della direttiva 1999/45/CE, qualora la sostanza o le sostanze non figurino nell'allegato I della presente direttiva o vi figurino senza limiti di concentrazione”.*

In riferimento a quanto indicato allegato II, parte B, della direttiva 1999/45/CE (§ 1.2, preparati gassosi):

*“I limiti di concentrazione espressi in percentuale volume/volume e riportati nella successiva tabella I A determinano la classificazione del preparato gassoso in funzione della concentrazione singola del o dei gas presenti, dei quali è pure indicata la classificazione.”*

**Tabella 15: Tabella I A – Allegato II, parte B, Direttiva 1999/45/CE****Tabella I A**

Classificazione della sostanza (gas)	Classificazione del preparato gassoso		
	T <sup>+</sup>	T	X <sub>n</sub>
T <sup>+</sup> con R26, R27, R28	concentrazione ≥ 1 %	0,2 % ≤ concentrazione < 1 %	0,02 % ≤ concentrazione < 0,2 %
T con R23, R24, R25		concentrazione ≥ 5 %	0,5 % ≤ concentrazione < 5 %
X <sub>n</sub> con R20, R21, R22			concentrazione ≥ 5 %

In base alla classificazione del CO e alla composizione del gas in condizioni standard, la concentrazione di gas tossico nel preparato è superiore al valore di soglia del 5% (tabella 15), conseguentemente il gas d'acciaieria è classificato **R23: tossico per inalazione**.

### C) Valutazione tossicità per la riproduzione (effetti di categoria 1)

Nel gas d'acciaieria, nella sua composizione di riferimento standard, si misura una concentrazione di monossido di carbonio, classificato gas Repr. Cat.1 - R61, pari al 57% in volume.

La citata direttiva 2001/59/CE in allegato VIII indica (§ 4.2.4):

*“Qualora un preparato contenga una o più delle sostanze classificate in base ai criteri descritti in precedenza, deve essere classificato in conformità dei criteri di cui all’ 7 a 9 e parte B.6, della direttiva 1999/45/CE (i limiti di concentrazione figurano nell’allegato I della presente direttiva oppure nell’allegato II, parte B.6, della direttiva 1999/45/CE qualora la sostanza o le sostanze in questione non figurino nell’allegato I o vi figurino senza limiti di concentrazione).”*

Per i gas che producono tali effetti, i limiti di concentrazione espressi in percentuale volume/volume specificati nella tabella VI A, allegato II parte B della direttiva 1999/45/CE Tabella 16 determinano, ove necessario, la classificazione del preparato.

In base e alle indicazioni in Tabella 16 e alla classificazione del CO, il gas d'altoforno viene conseguentemente classificato:

**R61: Può danneggiare i bambini non ancora nati**

Tabella 16: Tabella VI A – Allegato II, parte B, Direttiva 1999/45/CE

Tabella VI A

Classificazione della sostanza (gas)	Classificazione del preparato gassoso	
	Categorie 1 e 2	Categoria 3
Sostanze cancerogene di categoria 1 o 2 con R45 o R49	concentrazione $\geq 0,1\%$ cancerogeno R45, R49 obbligatoria secondo il caso	
Sostanze cancerogene di categoria 3 con R40		concentrazione $\geq 1\%$ cancerogeno R40 obbligatoria
Sostanze mutagene di categoria 1 o 2 con R46	concentrazione $\geq 0,1\%$ mutageno R46 obbligatoria	
Sostanze mutagene di categoria 3 con R40		concentrazione $\geq 1\%$ mutageno R40 obbligatoria
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 1 o 2 con R60 (fertilità)	concentrazione $\geq 0,2\%$ tossico per la riproduzione (fertilità) R60 obbligatoria	
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 3 con R62 (fertilità)		concentrazione $\geq 1\%$ tossico per la riproduzione (fertilità) R62 obbligatoria
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 1 o 2 con R61 (sviluppo)	concentrazione $\geq 0,2\%$ tossico per la riproduzione (sviluppo) R61 obbligatoria	
Sostanze «tossiche per la riproduzione» di categoria 3 con R63 (sviluppo)		concentrazione $\geq 1\%$ tossico per la riproduzione (sviluppo) R63 obbligatoria