



Allegato 2.A

ILVA Stabilimento di Taranto **Candidato sottoprodotto** **Polverino d'acciaieria**

Candidato Sottoprodotto – Polveri di Acciaieria

PREMESSA

Sono state effettuate verifiche tecniche finalizzate a classificare le polveri di acciaieria, considerate “sottoprodotto” ai sensi dell’art. 184-bis del D.Lgs. n°152/2006 e s.m.i., secondo quanto disposto dalla normativa italiana ed europea di riferimento inerente la classificazione, l’etichettatura e l’imballaggio delle sostanze e delle miscele (Regolamento (CE) N. 1272/2008 e s.m.i.).

A tal fine, il materiale sottoposto a verifica viene considerato preparato (miscela) composto da due o più sostanze. Le valutazioni di merito sono state eseguite in funzione dell’analisi chimica media su campioni “tal quale”. I criteri di classificazione fanno riferimento esclusivamente alle sostanze sottoposte a verifica analitica.

E’ opportuno chiarire che la tecnica a fluorescenza a raggi X o XRF utilizzata ha permesso la determinazione elementare dei costituenti di un determinato materiale dopo opportuno trattamento dello stesso. L’analisi elementare ottenuta, è stata espressa per convenzione sotto forma ossidata, anche in considerazione della fase preparativa che ne distrugge la matrice originale ossidando il materiale ad alte temperature (c.a. 1000-1200°C). Pertanto, non disponendo della speciazione, non è detto che gli elementi presenti nel sottoprodotto si trovino in tale forma.

In assenza di evidenze sperimentali (test) per valutare la classificazione di pericolosità dei sottoprodotti, ci si è riferiti alle classificazioni armonizzate dei componenti riportate in Allegato VI del Regolamento N. 1272/2008 e s.m.i. e con l’applicazione dei relativi criteri.

1. CRITERI DI VALUTAZIONE

2.1 Proprietà tossicologiche

Un prodotto è classificato pericoloso per la salute qualora al suo interno sia presente almeno un componente classificato pericoloso ad una concentrazione che superi:

- almeno lo 0,1% in peso, corrispondente cioè a 1000 ppm, nelle corrispondenti categorie di pericolo:

cancerogeno di cat 1A, 1B ;

mutageno di cat 1A, 1B;

- almeno l'1% in peso, corrispondente cioè a 10000 ppm, nelle corrispondenti categorie di pericolo:

cancerogeno di cat 2 ;

mutageno di cat 2;

- almeno lo 0,3% in peso, corrispondente cioè a 3000 ppm, nelle corrispondenti categorie di pericolo:

tossico per la riproduzione di cat 1A, 1B;

- almeno l' 1% in peso, corrispondente cioè a 10000 ppm, nelle corrispondenti categorie di pericolo:

tossico per organo bersaglio, esposizione singola cat 1 e 2

tossico per organo bersaglio, esposizione ripetuta cat 1 e 2

- almeno lo 0,1% in peso, corrispondente cioè a 1000 ppm, nelle corrispondenti categorie di pericolo:

sensibilizzanti delle vie respiratorie e della pelle

Tali percentuali minime fanno riferimento alle classificazioni pericolose per la salute umana, secondo quanto previsto dal Reg. n. 1272/2008.

Rispetto all'analisi chimica fornita, si è assunto, a titolo cautelativo che i metalli analizzati (di cui non si dispone della speciazione) siano presenti nel prodotto in forma di ossidi o comunque nella forma più pericolosa. Per la valutazione delle concentrazioni, a titolo cautelativo, è stata sommata la

deviazione standard. Le sostanze pericolose prese in considerazione sono riportate nelle tabelle seguenti: (gli IPA cautelativamente sono stati considerati tutti cancerogeni di cat 1)

- cancerogeni e mutageni

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|---|-------------------------------|
| Ossidi di metalli pesanti classificati cancerogeni e mutageni in categoria 1a e 1b (nichel, cadmio, arsenico, berillio, cromo (VI)) | 174,38 |
| Molibdeno ossido cancerogeno cat 2 | 7,85 |
| Vanadio ossido mutageno cat 2 | 133,68 |
| Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) | 19,03 |
| Benzene cancerogeno e mutageno in categoria 1a e 1b | < limite di rilevabilità |
| Cloruro di vinile cancerogeno 1a | < limite di rilevabilità |

Le concentrazioni indicate risultano essere inferiori al limite per la classificazione per tale endpoint e quindi il sottoprodotto risulta non classificato.

- Tossici per il ciclo riproduttivo

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|--|-------------------------------|
| Ossidi di metalli tossici per il ciclo riproduttivo cat 1 (piombo) | 2341,59 |
| Ossidi di metalli pesanti classificati tossici per il ciclo riproduttivo cat 2 (cadmio, vanadio, cromo (VI)) | 195,80 |

Le concentrazioni indicate risultano essere inferiori al limite per la classificazione per tale endpoint e quindi il sottoprodotto risulta non classificato.

- Sensibilizzanti delle vie respiratorie e della pelle

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|---|-------------------------------|
| Nichel ossido Skin Sens cat 1 Resp Sens cat 1 | 74,06 |
| Cromo esavalente Skin Sens cat 1 | 0,904 |
| Berillio Skin Sens cat 1 | < limite di rilevabilità |

Le concentrazioni indicate risultano essere inferiori al limite per la classificazione per tale end-point e quindi il sottoprodotto risulta non classificato.

- Tossici per organo bersaglio esposizione singola e ripetuta

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|---------------------------|-------------------------------|
| cadmio ossido STOT RE1 | 61,22 |
| Nichel ossido STOT RE1 | 74,06 |
| Cromo esavalente STOT RE1 | 0,904 |
| Berillio ossido STOT RE1 | < limite di rilevabilità |
| Tallio ossido STOT RE2 | < limite di rilevabilità |
| Piombo ossido STOT RE2 | 2341,59 |
| Vanadio ossido STOT RE1 | 133,68 |
| Selenio ossido STOT RE2 | < limite di rilevabilità |

Le concentrazioni indicate risultano essere inferiori al limite per la classificazione per tale end-point e quindi il sottoprodotto risulta non classificato.

Altri end-point per la salute

- Corrosività/Irritazione della pelle

La classificazione dell'end-point corrosione/irritazione della pelle è stata valutata prendendo in considerazione sia la misura del pH che la sommatoria delle concentrazioni dei componenti presenti e classificati nelle medesime categorie di pericolo (in tabella sono indicate oltre alle sostanze anche le rispettive categorie di pericolo). I limiti per la classificazione nelle varie categorie di pericolo sono indicati nella Tabella 3.2.3 del Reg. 1272/2008 e definiti per valori di pH pari o inferiore a 2 e pari o superiore a 11,5.

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|------------------------------------|-------------------------------|
| pH | 9,31 |
| Cromo esavalente cat 1A | 0,904 |
| Arsenico ossido cat 1B | 38,2 |
| Berillio ossido cat2 pelle e occhi | < limite di rilevabilità |
| Calcio ossido pelle 2 occhi 1 | 130000 |
| Fosforo ossido cat 1a | 2866 |
| Totale | 132905,104 |

La sommatoria delle concentrazioni è superiore al limite per la classificazione per tale end-point e quindi il sottoprodotto risulta classificato irritante per la pelle, categoria 2.

- Gravi lesioni oculari/irritazione oculare

La classificazione dell'endpoint gravi lesioni oculari/irritazione oculare è stata valutata prendendo in considerazione sia la misura del pH che la sommatoria delle concentrazioni dei componenti presenti e classificati nelle medesime categorie di pericolo (in tabella sono indicate oltre alle sostanze anche le rispettive categorie di pericolo). I limiti per la classificazione nelle varie categorie di pericolo sono indicati nella Tabella 3.3.3 del Reg. 1272/2008 e definiti per valori di pH pari o inferiore a 2 e pari o superiore a 11,5.

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|---------------------|-------------------------------|
| pH | 9,31 |
| Cromo esavalente 1A | 0,904 |

| | |
|-------------------------------|--------------------------|
| Arsenico ossido 1B | 38,2 |
| Berillio ossido cat2 pelle | < limite di rilevabilità |
| Molibdeno ossido cat2 occhi | 7,85 |
| Calcio ossido pelle 2 occhi 1 | 130000 |
| Fosforo ossido cat 1a | 2866 |
| Totale | 132912,954 |

La sommatoria delle concentrazioni è superiore al limite per la classificazione per tale end-point e quindi il sottoprodotto risulta classificato pericoloso per gli effetti irreversibili sugli occhi cat 1.

- Tossicità acuta

La classificazione dell'endpoint "tossicità acuta" nelle varie vie di esposizione (orale, cutanea, inalazione) e categorie (1-4) è trascurabile, in quanto il calcolo del DL50 ottenuto considerando i componenti classificati in questo endpoint, è superiore al valore limite per la classificazione.

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (ppm) |
|---|--------------------------------------|
| (Cadmio, Arsenico cromo, berillio, tallio) ossidi cat 2 | 100,32 |
| Selenio ossido cat3 | < limite di rilevabilità |
| (Piombo, vanadio, rame, manganese) ossidi cat 4 | 36748,81 |
| Cianuri cat 1 | 0,34 |

Le concentrazioni indicate risultano essere inferiori al limite per la classificazione per tale end-point e quindi il sottoprodotto risulta non classificato.

2.2 Proprietà eco-tossicologiche

La classificazione dell'endpoint pericoloso per l'ambiente acquatico nelle varie categorie è stata valutata prendendo in considerazione la sommatoria delle concentrazioni dei componenti classificati

nella medesime categorie di pericolo (seguono le Tabelle che raggruppano le varie categorie di pericolo).

Rispetto all'analisi chimica fornita, si è assunto, a titolo cautelativo che i metalli analizzati (di cui non si dispone della speciazione) siano presenti nel prodotto in forma di ossidi o comunque nella forma più pericolosa. Per la valutazione delle concentrazioni, a titolo cautelativo, è stata sommata la deviazione standard.

Il limite minimo per la classificazione in queste classi di pericolo è pari a 250.000 ppm (così come indicato nelle Tabelle 4.1.1 e 4.1.2 del Reg. 286/2011). Nel calcolo delle concentrazioni si è tenuto conto anche dei coefficienti moltiplicativi previsti dalle tabelle sopraindicate e si sono assunti unitari i relativi fattori M.

Le sostanze pericolose per l'ambiente acquatico prese in considerazione sono state:

- pericolose per l'ambiente acquatico categoria acuto 1

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (totale, ppm) |
|---|--|
| Zinco ossido | 21820,6 |
| Piombo ossido | 2341,59 |
| Rame ossido | 140,54 |
| Cadmio ossido | 61,22 |
| Arsenico ossido | 38,2 |
| Cromo ossido (VI) | 0,904 |
| Selenio ossido | < limite di rilevabilità |
| Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) | 19,03 |
| Cianuri | 0,34 |
| PCB | < limite di rilevabilità |
| Fenoli clorurati | < limite di rilevabilità |
| Solventi organici clorurati | < limite di rilevabilità |
| Totale | 24422,4 |

- pericolose per l'ambiente acquatico categoria cronico cat 1

| | |
|---|--------------------------|
| Zinco ossido | 21820,6 |
| Piombo ossido | 2341,59 |
| Rame ossido | 140,54 |
| Cadmio ossido | 61,22 |
| Arsenico ossido | 38,2 |
| Cromo ossido (VI) | 0,904 |
| Selenio ossido | < limite di rilevabilità |
| Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) | 19,03 |
| Cianuri | 0,34 |
| PCB | < limite di rilevabilità |
| Fenoli clorurati | < limite di rilevabilità |
| Solventi organici clorurati | < limite di rilevabilità |
| Totale | 24422,4 |

- pericolose per l'ambiente acquatico categoria cronico cat 2

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (totale, ppm) |
|---------------------------|--|
| Tallio ossido | < limite di rilevabilità |
| Vanadio ossido | 133,68 |
| Totale | 133,68 |

- pericolose per l'ambiente acquatico categoria cronico cat 3

nessuna

- pericolose per l'ambiente acquatico categoria cronico cat 4

| Sostanze esaminate | Concentrazioni rilevate (totale, ppm) |
|---------------------------|--|
| Nichel ossido | 74,06 |

| | |
|--------|-------|
| Totale | 74,06 |
|--------|-------|

La sommatoria delle concentrazioni risulta superiore ai valori limite per la classificazione di pericoloso l'ambiente acquatico a lungo termine cronico 3.

2. CONCLUSIONI

Il risultato della verifica viene di seguito dettagliato in termini di classificazione del prodotto, frasi di rischio, frasi di consiglio e simboli di pericolo.

Prodotto verificato: **Polveri di Acciaieria**

Classificazione: **Irritante per la pelle categoria 2, Irritante per gli occhi, effetti irreversibili ,categoria 1 e Pericoloso a lungo termine per l'ambiente acquatico cronico, cat 3**

Frasi di rischio: **H315-H318-H412**

Frasi di consiglio: **P264-P280-P302+P352-P332+P313-P362
P305+P351+P338-P310
P273-P501**

Simbolo di pericolo: **GHS05**

Conclusioni: **Il prodotto "Polveri di acciaieria" risulta classificato, irritante per gli occhi, effetti irreversibili ,categoria 1, irritante per la pelle, cat 2 e Pericoloso a lungo termine per l'ambiente acquatico, cronico cat 3 secondo i criteri fissati dal Reg. 1272/2008.**

Per quanto espresso in premessa ed in particolare all'assunzione convenzionale che gli elementi determinati siano in forma ossidata, pur non avendone certezza non disponendo della speciazione, resta inteso che la classificazione potrà essere confermata solo dopo aver eseguito test specifici per tale endpoint.

Si anticipano, a tal fine i test di corrosione e irritazione cutanea effettuati sulle polveri provenienti dall'impianto ALSTOM e DECARDENAS.

RAPPORTO DI PROVA 13/000200976

ANNULLA E SOSTITUISCE IL RAPPORTO DI PROVA 13/000140093

data di emissione 14/06/2013

Codice intestatario 0059849

Spett.le
ILVA SPA
S.S. APPIA, KM 648
74100 TARANTO (TA)
IT

Dati campione

Numero di accettazione 13.037837.0012
Consegnato da UPS il 15/02/2013
Data ricevimento 15/02/2013
Proveniente da ILVA SPA, STABILIMENTO DI TARANTO, S.S. APPIA, KM 648 74100 TARANTO (TA) IT

Descrizione campione POLVERI DE CARDENAS (ACCIAIERIA 2)

Dati campionamento

Campionato da Cliente

RISULTATI ANALITICI

| Valore | U.M. | LoQ | LoD | Data inizio fine analisi | Unità op. | Riga |
|--|---------------|-----|-----|-----------------------------|--------------|------|
| SUL CAMPIONE TAL QUALE | | | | | | 1 |
| CORROSIONE CUTANEA IN VITRO (MODELLO DI CUTE UMANA) Met.: OECD 431:2004 | non corrosivo | | | 20/02/2013- -25/03/2013 | 09 | 2 |
| IRRITAZIONE CUTANEA IN VITRO (MODELLO DI CUTE UMANA) Met.: OECD 439:2010 | non irritante | | | 20/02/2013- -27/04/2013 | 09 | 3 |

Unità Operative

Unità 09 : Via Fratta Resana PHARMA (TV)

Responsabile prove biologiche

Dott.ssa Federica Cattapan

Ordine nazionale dei biologi
Albo professionale n.045961 sez.A

Direttore laboratorio

Dott. Tiziano Conte

Chimico
Ordine dei chimici - Provincia di treviso
Iscrizione n. 148

LoD: limite di rilevabilità, individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%. - LoQ: limite di quantificazione; "n.r.": non rilevato, indica un valore inferiore a LoD; "tracce (x)": indica un valore compreso tra LoD e LoQ, tale valore è puramente indicativo; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Se non diversamente specificato le prove microbiologiche quantitative (esclusi MPN) sono eseguite su singola replica e due diluizioni consecutive conformi alla ISO 7218:2007.

RAPPORTO DI PROVA 13/000200974

ANNULLA E SOSTITUISCE IL RAPPORTO DI PROVA 13/000140089

data di emissione 14/06/2013

Codice intestatario 0059849

Spett.le
ILVA SPA
S.S. APPIA, KM 648
74100 TARANTO (TA)
IT

Dati campione

Numero di accettazione 13.037837.0010
Consegnato da UPS il 15/02/2013
Data ricevimento 15/02/2013
Proveniente da ILVA SPA, STABILIMENTO DI TARANTO, S.S. APPIA, KM 648 74100 TARANTO (TA) IT

Descrizione campione POLVERI ALSTOM (ACCIAIERIA 2)

Dati campionamento

Campionato da Cliente

RISULTATI ANALITICI

| Valore | U.M. | LoQ | LoD | Data inizio fine analisi | Unità op. | Riga |
|--|---------------|-----|-----|----------------------------|-----------|------|
| SUL CAMPIONE TAL QUALE | | | | | | 1 |
| CORROSIONE CUTANEA IN VITRO (MODELLO DI CUTE UMANA) | non corrosivo | | | 20/02/2013- -25/03/2013 | 09 | 2 |
| Met.: OECD 431:2004 | | | | | | |
| IRRITAZIONE CUTANEA IN VITRO (MODELLO DI CUTE UMANA) | non irritante | | | 20/02/2013- -27/04/2013 | 09 | 3 |
| Met.: OECD 439:2010 | | | | | | |

Unità Operative

Unità 09 : Via Fratta Resana PHARMA (TV)

Responsabile prove biologiche

Dott.ssa Federica Cattapan

Ordine nazionale dei biologi
Albo professionale n.045961 sez.A

Direttore laboratorio

Dott. Tiziano Conte

Chimico
Ordine dei chimici - Provincia di treviso
Iscrizione n. 148

LoD: limite di rilevabilità, individua un intervallo di confidenza dello zero ad un livello di probabilità del 99%. - LoQ: limite di quantificazione; "n.r.": non rilevato, indica un valore inferiore a LoD; "tracce (x)": indica un valore compreso tra LoD e LoQ, tale valore è puramente indicativo; "<x" o ">x" indicano rispettivamente un valore inferiore o superiore al campo di misura della prova. - Se non diversamente specificato, le sommatorie sono calcolate mediante il criterio del lower bound (L.B.). - Iscrizione al numero 7 dell'elenco regionale della Regione Veneto dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari, come da Allegato A del DDR n. 73 del 16 gennaio 2008. - Se non diversamente specificato le prove microbiologiche quantitative (esclusi MPN) sono eseguite su singola replica e due diluizioni consecutive conformi alla ISO 7218:2007.