

ANALISI SUI RIFIUTI, DUE ESEMPI SIGNIFICATIVI

LE CRITICITÀ ANALITICHE SUI RIFIUTI SONO ATTRIBUIBILI ANCHE ALLA MANCANZA, DIFFICOLTÀ DI ESECUZIONE O INAPPLICABILITÀ, DI METODI DI PROVA UFFICIALMENTE RICONOSCIUTI. DUE ESEMPI, RIFIUTO LIQUIDO/RIFIUTO NON LIQUIDO E ATTRIBUZIONE DELLA PERICOLOSITÀ H14 (ECOTOSSICITÀ). IL PRIMO DEI QUALI È SOLO APPARENTEMENTE SEMPLICE.

Le criticità analitiche sui rifiuti non sono rappresentate esclusivamente dalle problematiche connesse con le difficoltà di avere informazioni sulla loro "vita" (origine e trattamenti) e quindi legate alla definizione dei protocolli analitici da applicare di volta in volta, ma in molti casi sono anche attribuibili alla mancanza, difficoltà di esecuzione o inapplicabilità, di metodi di prova ufficialmente riconosciuti, a garanzia che il risultato ottenuto sia veramente accurato, ripetibile, riproducibile e incontestabile. Di seguito sono riportati due esempi, riconducibili a casi reali che un laboratorio può trovarsi ad affrontare, partendo dal primo, solo apparentemente più semplice.

Caso I: rifiuto liquido/rifiuto non liquido

La determinazione dello stato fisico di un rifiuto è fondamentale ai fini dello smaltimento: è infatti definito nelle specifiche autorizzazioni (per *rifiuti solidi, liquidi, semi-liquidi*), così com'è previsto dai criteri normativi di ammissibilità in impianti di trattamento o discariche. In base a quanto riportato da fonti bibliografiche (in particolare riferite a fanghi di depurazione) e riferimenti normativi, si potrebbe desumere che lo stato fisico sia strettamente collegato al contenuto di sostanza secca (residuo fisso a 105°C), e in particolare che per valori $\geq 25\%$ il rifiuto sia "solido" e che "fangio palabile" sia sinonimo "rifiuto solido" (tabella 1).

In realtà nessuna norma indica un valore di riferimento del residuo secco per distinguere lo stato fisico di un rifiuto. Esiste invece una prova di tipo fisico, prevista da norma UNI 10802:2004, a cui fare riferimento per la verifica operativa dello stato fisico di un fango, basata sulla proprietà per cui:
- *materiali liquidi* fluiscono liberamente
- *materiali solidi* non fluiscono liberamente
-> sono palabili
La prova consiste nel determinare la

capacità del rifiuto, posto in un idoneo recipiente, di fluire completamente attraverso un orifizio in un periodo di tempo non superiore a 8 ore, lasciando il foro completamente scoperto. Una serie di prove effettuate su fanghi provenienti da diverse attività produttive, che potevano essere considerati solidi (o comunque non liquidi) in base alla consistenza e al residuo fisso, ha prodotto dei risultati sorprendenti, come evidenziato da *tabella 2*, da cui si possono trarre le seguenti conclusioni:
a) lo stato fisico (liquido o non liquido) non è direttamente correlabile al residuo fisso
b) il comportamento delle sospensioni sottoposte alla prova dipende fortemente dalla natura del fango e dalla diversa interazione fra fase solida e liquida; in particolare i risultati ottenuti sul fango di depurazione derivante da trattamento anche biologico (acque reflue urbane) fanno ritenere che la componente biologica favorisca l'inglobamento dell'acqua, impedendone la separazione: il fango si presenta in questo caso più omogeneo e di consistenza pastosa
c) dalle prove effettuate sono emerse alcune necessità di integrazione al metodo UNI, che sono state proposte da questa Arpa alla Commissione responsabile della sua revisione, finalizzate a prescrivere determinate operazioni risultate

fondamentali per la corretta applicazione (omogeneizzazione, setacciatura, temperatura di esecuzione), riducendo la discrezionalità dell'analista sulle modalità di esecuzione e quindi il rischio di contestazioni.

Caso II: attribuzione della pericolosità H14 (ecotossicità)

Con l'entrata in vigore del Dlgs 205/2010, la caratteristica di pericolo H14 "ecotossico", che nella legislazione precedente era fra quelle da non prendere in considerazione (anche se in contrapposizione alla disciplina comunitaria in materia), deve essere opportunamente considerata e valutata, nonostante la norma stessa non abbia indicato specifici criteri in merito. Per coprire questa mancanza, in attesa di un auspicato adeguamento della normativa, a settembre, su richiesta del ministero dell'Ambiente, Iss e Ispra hanno emesso il parere congiunto *Classificazione dei rifiuti ai fini dell'attribuzione della caratteristica di pericolo H14 - Ecotossico*, che prevede due possibili procedure indipendenti:
a) *classificazione chimica*, in relazione al contenuto delle singole sostanze presenti contraddistinte da frasi di rischio R50, R50-53, R51-53, R52, R52-53, R53 (*pericoloso*

TAB. 1
ANALISI
DEI RIFIUTI
LIQUIDI/NON LIQUIDI

Correlazione fra residuo fisso (RF) a 105°C e stato fisico del rifiuto.

| Correlazione fra % di residuo a 105°C con lo stato fisico | |
|---|---------------------------------|
| ● Arpa della Regione Umbria "... essendo il fango, all'origine, composto di un 99% d'acqua e dovendo essere sottoposto, per divenire palabile (15-17 per cento di sostanza secca) e trattamenti di disidratazione ed essiccazione..." |] dati bibliografici autorevoli |
| ● Arpa Emilia Romagna "...Quando il tenore in acqua si abbassa all'80%, il fango passa allo stato solido, e può essere rimosso con una pala (si parla appunto di fango palabile) | |
| ● Eni "... i fanghi (primari e/o secondari) vengono sottoposti a trattamenti che, normalmente, ne aumentano il contenuto di sostanza secca intorno al 15-20% soddisfacendo uno dei requisiti previsti dalla normativa vigente di essere "palabile"..." | |
| ● art. 6 del D lgs. 36/03 non sono ammessi in discarica rifiuti allo stato liquido |] riferimenti normativi |
| ● D.M. 3/08/2005 (ora Dm 27/09/2010) criterio di ammissibilità: concentrazione di sostanza secca $\geq 25\%$ | |

TAB. 2
ANALISI
DEI RIFIUTI
LIQUIDI/NON LIQUIDI

I risultati di prove effettuate da Arpa Emilia-Romagna su fanghi provenienti da diverse attività produttive.

| ATTIVITÀ PRODUTTIVE | CER | R.F. 105°C | UNI 10802 (E) tempo di ... | STATO FISICO |
|--|---------|---------------------|----------------------------|----------------|
| Fabbricazione cucine ed elettrodomestici | 080116 | 39,0 % | ~ 1 min | Liquido |
| | | 52,7 % | ~ 1,5 min | Liquido |
| Fabbricazione macchine agricole | 080120 | 62,6 % | ~ 2 min | Liquido |
| | | 29,6 % | ~ 1 min | Liquido |
| Impianto di depurazione acque reflue urbane (biologico) | 190805 | 36,7 % | ~ 5 min | Liquido |
| | | 39,2 % | ~ 5 min [#] | Liquido/Solido |
| Impianto di depurazione acque reflue industriali (biologico) | 190811* | 22,7% | Prova non eseguibile | Solido |
| | | 12,3 % [§] | > 8 ore | Non liquido |
| Impianto di depurazione acque reflue industriali (biologico) | 190811* | 35,1 % | Prova non eseguibile | Solido |
| | | 22,3 % [§] | ~ 3 ore | Liquido |

Al termine della prova, dopo le 8 ore, sul fondo del contenitore rimane materiale sedimentato in quantità considerata significativa; tale materiale presenta un RF a 105°C pari a 41,7% che può essere considerato, in questo caso, come soglia convenzionale di non liquidità.
§ Ottenuto per diluizione e omogeneizzazione meccanica del fango solido.

per ambiente acquatico), o R59 (pericoloso per strato di ozono) e applicazione del metodo delle sommatorie previsto da normativa su preparati pericolosi (Dlgs 65/2003); da applicarsi nel caso in cui sia possibile determinare la composizione del rifiuto (sia analiticamente che in base alle informazioni circa il ciclo produttivo del rifiuto)
b) classificazione mediante test ecotossicologici, effettuati su eluato (UNI EN 14735/2005); il test consiste nell'esecuzione di una batteria di tre prove che prevedono diversi tipi di organismi acquatici (*Daphnia Magna*, *Vibrio Fischei*, *Pseudokirchneriella sub capitata*); è sufficiente che per uno solo dei tre test non sia rispettato il valore limite indicato nel parere per attribuire la classe di pericolo H14. Da applicarsi quando la composizione non è determinabile, oppure è nota solo parzialmente.

La presenza di un duplice approccio può portare a situazioni di dubbia interpretazione:
- poiché siamo nel campo dei rifiuti (e non dei preparati), è praticamente irrealizzabile la determinazione della composizione al 100% e questo porterebbe normalmente alla scelta del metodo b). A questo proposito, nel caso dei metalli, l'analisi determina la concentrazione totale come singolo elemento, ma non è normalmente determinabile la forma chimica in cui sono presenti. Il parere non è coerente nel considerare tali risultati, in quanto secondo il metodo a) fornisce un criterio "conservativo", associando al metallo trovato il composto più pericoloso fra i possibili, ricadendo nel caso di composizione determinabile, mentre in relazione al metodo

b) afferma che non essendo identificabile la forma chimica, la composizione si considera non determinabile.

- il metodo b) è effettuato sull'eluato (rapporto 1:10), quindi il risultato dipende dalle sostanze che passano in soluzione (biodisponibili) e non da tutte quelle che possono essere determinate analiticamente: se ad es. all'analisi chimica risulta una conc. di Pb di 3000ppm (limite per H14=2500ppm), ma non tutto il Pb è presente in una forma prontamente solubile, è molto probabile che in base a ecotest risulti non pericoloso per H14.

Le difficoltà di applicazione degli ecotest

Inoltre sono evidenziate notevoli criticità in relazione alla applicabilità degli ecotest:

- al momento non sono ancora state valutate le prestazioni dei metodi proposti applicati alle varie tipologie di rifiuti (ripetibilità e riproducibilità), non sono disponibili correlazioni con i risultati delle analisi chimiche, non sono definite le possibili interferenze e le cause di inapplicabilità (es. pH estremi, torbidità od opalescenza)
- essendo la ripetibilità fortemente influenzata dall'omogeneità del campione (trattandosi di rifiuto e non di preparato), dovrebbe essere specificato che i tre test devono essere effettuati sullo stesso eluato; questo è molto importante quando, come succede nella nostra Agenzia, i diversi test non vengono effettuati dallo stesso laboratorio, per cui si rende necessario definire il laboratorio

che prepara l'eluato e le procedure di gestione e distribuzione
- il parere, inoltre, non indica come trattare i rifiuti liquidi ai fini dell'esecuzione degli ecotest (diluizione?, estrazione? ecc.), e nel caso, sarebbe necessario indicare la definizione corretta e univoca di rifiuto liquido (vedi caso I).

Pertanto si ritiene che, ai fini di avere uno strumento per una corretta e più possibile univoca classificazione di pericolosità H14 sarebbe necessaria:
- una migliore definizione dei criteri di scelta del metodo da usare
- la definizione della valenza interpretativa dei due approcci (quale prevale nel caso di risultati contrastanti?).
- una miglior definizione operativa dei metodi ecotossicologici applicati a una matrice che risulta estremamente variabile: in questo senso sta lavorando Ispra, con l'obiettivo di organizzare degli studi collaborativi fra i laboratori delle Agenzie su diverse tipologie significative di rifiuti, definendo così il protocollo operativo ottimale.

Conclusioni

I due casi riportati rappresentano in minima parte le problematiche analitiche, interpretative, normative che si possono incontrare nelle attività di verifica e controllo dei rifiuti.
Visto che difficilmente si potrà realizzare in un futuro più o meno prossimo un adeguamento e armonizzazione di tutto il bagaglio normativo di settore e, in particolare, per i metodi analitici si incontreranno sempre problemi di confrontabilità (diversità di metodi applicabili, tecniche analitiche e prestazioni strumentali, aliquote dello stesso campione non omogenee), una buona regola da perseguire è quella che prevede che vengano definite e concordate a priori, fra tutte le parti interessate, le finalità e gli obiettivi da raggiungere e le modalità operative seguite (di campionamento, trattamento del campione, analisi): tali accordi dovrebbero essere chiaramente riportati nella documentazione relativa, verbali di ispezione, di campionamento, di conferenze e, quando possibile, dovrebbero figurare fra le prescrizioni in fase di rilascio delle autorizzazioni.

Carla Gramellini, Laura Billi, Michela Mascia

Arpa Emilia-Romagna