



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

Sviluppo di una procedura sperimentale per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti



**QUADERNI
LABORATORIO**

8/2024

Sviluppo di una procedura sperimentale per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), insieme alle 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA) per la protezione dell'ambiente, a partire dal 14 gennaio 2017 fa parte del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), istituito con la Legge 28 giugno 2016, n.132.

Le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questa pubblicazione.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, QUADERNI Laboratorio 8/2024

ISBN 978-88-448-1218-8

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

Grafica di copertina: Alessia Marinelli - ISPRA – Area Comunicazione Ufficio Grafica

Foto di copertina: Carlo Piscitello

Coordinamento pubblicazione online:

Daria Mazzella

ISPRA – Area Comunicazione

Luglio 2024

La redazione finale del presente Quaderno è stata realizzata da Andrea Paina, Fulvio Onorati e Andrea Tornambè.

Ha partecipato alla revisione del volume e alla organizzazione delle attività sperimentali il seguente personale ISPRA (CN-LAB):

Maria Teresa Berducci, Barbara Catalano, Chiara Maggi, Giulio Sesta

Attività analitiche a cura di:

Vanessa Bellaria, Gianluca Chiaretti, Giuseppina Ciuffa, Andrea Colasanti, Antonella Cozzolino, Manuela Dattolo, Olga Faraponova, Anna Lauria, Lorenzo Lusco, Alessandra Pati, Marco Pietroletti, Claudia Sebbio, Sabrina Barbizzi

Hanno, inoltre, collaborato le seguenti strutture del SNPA:

ARPAE Emilia-Romagna - Laboratorio Multisito di Ravenna - Unità Analitica di Microbiologia e Biologia Ambientale: Fabrizio Bandini, Elena Morandi (analisi ecotossicologiche);

ARPA Toscana - Laboratorio UO Chimica AVS di Siena: Daniela Zanchi, Marta Morellini, Maddalena Sartini, Maria Madia Spinosa (analisi ecotossicologiche);

ARPAE Emilia-Romagna – Laboratorio Multisito di Ravenna. Unità Analitica Chimica siti contaminati suoli Rifiuti e sedimenti: Simona Gagni (analisi chimiche); Laboratorio Multisito di Ferrara Unità Coordinamento attività di controllo prodotti fitosanitari: Diego Tamoni (analisi chimiche);

ARPA Lombardia - Laboratorio Regionale Area Est di Brescia per analisi su bottom ash e fly ash: Marco Volante, Stefania Marmai (analisi chimiche); Laboratorio Regionale Area Ovest, Parabiago, per le analisi su car-fluff: Laura Clerici, Cristina Magnani (analisi chimiche)

Ringraziamenti

Si ringraziamo per la preziosa collaborazione:

Giuseppe D'Errico (Università Politecnica delle Marche) per l'adeguamento del modello di calcolo per elaborazione integrata dei dati chimici ed ecotossicologici

Le associazioni di categoria FISE Assoambiente, UTILITALIA ed AIRA.

Le aziende A2A SpA, IREN SpA, ACEA SpA, Italmetalli Srl, Italferro Srl, RMB SpA, Ecoacciai SpA, Ecologia Viterbo, LabAnalysis Srl e ChemService Srl.

Sommario

Premessa	6
1 Introduzione	9
2 Materiali e metodi	11
2.1 Analisi chimiche.....	14
2.2 Prove ecotossicologiche.....	16
3 Trattamento e produzione dei campioni di prova	17
4 Preparazione dei lisciviati	19
5 Risultati delle determinazioni effettuate in campioni di car-fluff	21
5.1 Determinazioni effettuate sul rifiuto tal quale.....	23
5.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati.....	24
5.3 Risultati delle analisi ecotossicologiche	28
6 Risultati delle determinazioni sui campioni di rifiuti da TMB	32
6.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati.....	35
6.3 Risultati dei saggi ecotossicologici.....	37
7 Risultati delle determinazioni su campioni di ceneri e scorie da incenerimento di rifiuti urbani (bottom-ash)	43
7.1 Determinazione dei contaminanti nel rifiuto tal quale.....	44
7.2 Determinazione effettuate sui lisciviati.....	46
7.3 Saggi ecotossicologici.....	49
8 Risultati delle determinazioni in campioni di fly-ash	54
8.1 Determinazione dei contaminanti nel rifiuto tal quale.....	55
8.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati.....	57
8.3 Saggi ecotossicologici.....	60
9 Risultati delle determinazioni su campioni di fanghi da trattamento di acque reflue industriali	64
9.1 Determinazioni dei contaminanti sul rifiuto tal quale	65

9.2	Determinazioni effettuate sui lisciviati	67
9.3	Saggi ecotossicologici	70
10	Rilascio dei contaminanti nei lisciviati.....	73
11	Analisi della variabilità dei risultati	76
11.1	Elaborazione dei dati	76
11.2	Rifiuti da frantumazione di VFU (car-fluff).....	77
11.3	Rifiuti provenienti da trattamento-biologico di rifiuti urbani indifferenziati (TMB).....	79
11.4	Ceneri pesanti e scorie da incenerimento di rifiuti urbani ed assimilati.....	82
11.5	Ceneri leggere da incenerimento di rifiuti urbani ed assimilati	84
11.6	Fanghi da trattamento di acque reflue industriali	88
11.7	Conclusioni.....	89
12	Criteri per la determinazione della caratteristica HP14 “ecotossico” per i rifiuti	90
12.1	Considerazioni generali	90
12.2	Metodologie per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti	91
12.3	La definizione di un valore limite per l’attribuzione della caratteristica HP14 tramite saggi biologici	97
13	Determinazione della caratteristica di ecotossicità secondo il “metodo convenzionale”	109
13.1	Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di car-fluff.....	110
13.2	Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di TMB	111
13.3	Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di Bottom-ash.....	112
13.4	Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di Fly ash.....	113
13.5	Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di fanghi da trattamento di reflui industriali	114
14	Valutazione integrata del pericolo chimico ed ecotossicologico secondo l’approccio WOE (Weight Of Evidence).....	115
14.1	Indice di pericolo ecotossicologico HQ_{eco}	116
14.2	Indice di pericolo chimico HQ_{chi}	118
14.3	Risultati della stima del pericolo ecotossicologico.....	121
14.4	Risultati della valutazione del pericolo chimico	125

14.5 Valutazione integrata del pericolo chimico-ecotossicologico e attribuzione della caratteristica "ecotossico" HP14 ai campioni esaminati.....	127
14.6 Automazione dei calcoli per la stima del pericolo ambientale e la classificazione HP14.....	130

15 Classificazione HP14: confronto tra metodo convenzionale, integrato e limiti di ammissibilità in discarica 133

16 Conclusioni generali 136

17 Bibliografia 143

Premessa

Il Regolamento (UE) n. 1357/2014 (UE Reg., 2014), modificando l'allegato III della Direttiva 2008/98/CE (UE Dir., 2008), ha stabilito i criteri per la definizione delle caratteristiche di pericolo dei rifiuti ad esclusione della caratteristica HP14 (ecotossico), ovvero la capacità di un rifiuto di presentare *“rischi immediati o differiti per uno o più comparti ambientali”*, con l'obiettivo di allineare tale caratteristica ai criteri stabiliti dal Regolamento (CE) n. 1272/2008, ovvero il Regolamento CLP (UE Reg., 2008b). A tal fine è stato realizzato uno specifico studio pubblicato nel 2015 (BIO by Deloitte, 2015) le cui conclusioni che sono state oggetto di una attività di ricerca alla base del presente volume:

- un'assenza di armonizzazione dei metodi utilizzati nei paesi europei (Austria, Germania, Belgio, Repubblica Ceca, Francia, Finlandia, Spagna, Regno Unito e Italia) per la determinazione della caratteristica HP14;
- una buona concordanza dei risultati dei test di tossicità (espressi rispetto al valore limite di EC50 = 10 %) con l'attuale Elenco Europeo dei Rifiuti (UE Dec., 2000);
- un aumento di rifiuti classificati come *“pericolosi”*, dovuto all'introduzione della caratteristica di *“ecotossicità”*, con conseguenti impatti sul piano ambientale, sociale ed economico;
- l'esigenza di una valutazione complessiva tramite un approccio combinato (chimico ed ecotossicologico);
- l'esigenza di stabilire un valore limite di tossicità armonizzato, da associare ad una batteria minima di saggi biologici.

Con l'entrata in vigore del Regolamento (UE) 2017/997 (UE Reg., 2017) viene completato il quadro di riferimento relativo alle caratteristiche di pericolo per i rifiuti con i criteri per la definizione dell'ecotossicità. Il regolamento introduce i criteri per l'attribuzione ai rifiuti della caratteristica di pericolo *“ecotossico”* (HP14) attraverso l'applicazione del cosiddetto metodo *“convenzionale”*, in base al quale la pericolosità è verificata sotto il profilo chimico, ricorrendo a specifiche sommatorie delle concentrazioni delle sostanze classificate *“ecotossiche”* ai sensi del Regolamento CLP.

Il regolamento al tempo stesso richiama l'opportunità di tener conto delle indicazioni emerse dallo studio sopra citato, allineando la valutazione di ecotossicità, *“per quanto possibile”*, ai criteri CLP, ma senza introdurre uno specifico obbligo di applicazione di tali criteri (sesto considerando del Regolamento (UE) 2017/997).

L'ecotossicità può essere determinata anche tramite l'esecuzione di prove sperimentali secondo metodi *“pertinenti”* al Regolamento (CE) 440/2008 (UE Reg., 2008), oppure sulla base di *“altri metodi di prova e linee guida riconosciuti a livello internazionale”* (ottavo considerando Reg. (UE) 2017/997). In tal caso i risultati delle

prove ecotossicologiche sono considerate prevalenti rispetto alla valutazione effettuata con il metodo convenzionale.

Il 9 aprile 2018 è stata pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea la Comunicazione della Commissione europea 2018/C 124/01 contenente gli *"Orientamenti tecnici sulla classificazione dei rifiuti"* (UE Com, 2018). In relazione ai metodi di prova per la valutazione della caratteristica di pericolo HP14, la comunicazione chiarisce che *"...la Commissione non può fornire raccomandazioni specifiche riguardo all'approccio da seguire per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti che utilizzano biotest [...]"* e che *"...fino a quando l'UE non renderà disponibili ulteriori orientamenti, spetterà agli Stati membri decidere, caso per caso, in merito all'accettabilità e all'interpretazione dei risultati derivanti dalla caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti che utilizzano biotest [...]"*.

Relativamente ai metodi considerati *"pertinenti"* va sottolineato che tale comunicazione specifica che, in coerenza con quanto sottolineato anche dai regolamenti CLP e REACH (UE Reg., 2006), i metodi che utilizzano vertebrati non sono *"pertinenti"* ai fini della classificazione dei rifiuti e andrebbero utilizzati solo se necessario, ovvero quando non esistono informazioni sufficienti allo scopo o metodi alternativi attendibili. Di conseguenza, i metodi del Reg. (CE) 440/2008, C1 (OECD, 2019), C13 (OECD, 2012), C14 (OECD, 2000) e C15 (OECD, 1998) non dovrebbero essere considerati ai fini della classificazione ecotossicologica dei rifiuti. Il metodo C1, tuttavia, potrebbe essere sostituito dal Fish Embryo Acute Toxicity Test (FET) previsto dalla OECD 236/2013 (OECD, 2013), in quanto basato sull'utilizzo di uova ed embrioni di pesci e non su individui sviluppati.

In definitiva, rispetto al quadro descritto dal Reg. (UE) 2017/997 e dalle linee guida di cui alla comunicazione della Commissione 2018/C124/01, spetta quindi a ciascuno Stato Membro *"valutare"* se i dati derivati dalle prove siano adeguati ai fini della classificazione del rifiuto come *"ecotossico"*.

Il Consiglio SNPA (Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente) nella seduta del 27.11.2019 ha approvato le *"Linee guida sulla classificazione dei rifiuti"* (SNPA, 2020) nel cui paragrafo 4.14 viene descritto l'approccio alla classificazione HP14. Le linee guida, approvate in accordo con la Conferenza Stato-Regioni, sono state adottate sulla base di un'esplicita previsione di legge statale, ossia l'articolo 184, comma 5, del D.Lgs. n. 152 del 2006, assumendo, pertanto, una valenza formale assimilabile a quella della legge stessa (cfr. sentenza della Corte costituzionale 11 giugno 2014, n. 170). Tuttavia, per la determinazione di tale caratteristica tramite saggi biologici rimangono ancora molte perplessità applicative che il Reg. (UE) 2017/997 demanda agli stati membri e che la LG SNPA ha risolto solo parzialmente.

Ciò premesso, sulla base dell'attuale quadro normativo e tecnico di riferimento, coerentemente con gli obiettivi dell'Accordo stipulato tra ISPRA e MATTM ora MASE (ISPRA-MATTM, 2019), è stata messa a punto una procedura sperimentale per la

caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti, per la cui realizzazione è stato necessario tenere presente alcune considerazioni preliminari:

1. La definizione di un metodo per la determinazione della caratteristica HP14 non necessariamente e non esclusivamente deve essere basata su quanto previsto dal Reg. (CE) 1272/2008. Sebbene l'allegato III della direttiva quadro sui rifiuti si basi sul regolamento CLP, infatti, esso non rappresenta un completo e sistematico recepimento dei criteri previsti da tale regolamento. In particolare, l'individuazione delle tipologie di pericolo (categorie e classi di pericolo) delle sostanze contenute nei rifiuti è effettuata facendo riferimento alla classificazione riportata nel Regolamento CLP e nelle relative banche dati dell'ECHA (European CHemical Agency), mentre la determinazione delle caratteristiche di pericolo dei rifiuti viene effettuata sulla base dei criteri e dei valori limite previsti dall'allegato III alla Direttiva 2008/98/CE.
2. Le prove ecotossicologiche non necessariamente devono essere quelle previste dal Reg. CE 440/2008, ma possono essere applicati anche metodi alternativi, purché previsti da norme tecniche europee (CEN), internazionali (ISO, OECD), o da linee guida riconosciute a livello internazionale (ottavo considerando del Reg. (UE) 2017/997).
3. I risultati delle prove ecotossicologiche sono prevalenti rispetto alla determinazione effettuata utilizzando il metodo delle sommatorie dei valori di concentrazione delle sostanze pericolose di cui all'allegato III alla Direttiva 2008/98/CE (ottavo considerando del Reg. (UE) 2017/997).
4. L'accezione del termine "*ecotossico*" riportato nell'allegato III della Direttiva 2008/98/CE è in realtà ecologicamente più ampia, in quanto un rifiuto è da considerarsi tale se "*...presenta o può presentare rischi immediati o differiti per uno o più comparti ambientali*". Ciò implica una valutazione del pericolo non solo per la matrice acquatica, ma anche per la matrice suolo, nonché una valutazione non solo del pericolo immediato (pericolosità acuta), ma anche del pericolo differito nel tempo (pericolosità cronica).
5. I criteri di classificazione delle sostanze pericolose previsti dal regolamento CLP e i metodi di calcolo individuati dall'allegato III alla Direttiva 2008/98/CE ai fini della classificazione dei rifiuti, sono disponibili solo per quanto riguarda l'ambiente acquatico e lo strato di ozono, ma non per la matrice suolo.

1 Introduzione

Il principio di priorità degli esiti della classificazione ecotossicologica rispetto a quella chimica apre una serie di problematiche connesse all'omogeneità delle risposte, poiché lo stesso Reg. (UE) 2017/997 stabilisce la possibilità di utilizzare, oltre ai metodi previsti dal Reg. (CE) 2008/440, qualsiasi altra norma tecnica o linea guida riconosciuta a livello internazionale. Questo approccio rende complessa l'interpretazione dei risultati perché, in relazione al metodo scelto, le risposte ottenute possono essere molto differenti e quindi non omogenee. In tale contesto diviene necessario mettere a confronto i differenti aspetti correlati all'applicazione delle prove ecotossicologiche ai fini dell'attribuzione della caratteristica di pericolo HP14, nel rispetto dei principi di cui al citato Regolamento europeo.

L'analisi dei possibili approcci alla classificazione ecotossicologica dei rifiuti tramite metodi di prova richiede necessariamente anche una fase sperimentale di verifica che metta a confronto i risultati delle prove e delle variabili ad esse correlate (la preparazione del campione, il tipo di saggi più opportuni da utilizzare, il valore limite che consente di discriminare l'effettiva ecotossicità del rifiuto, ecc.) con il metodo convenzionale.

Sulla base di tali considerazioni è nata l'esigenza da parte di ISPRA, quale organo tecnico scientifico di coordinamento del SNPA e del competente Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica (MASE), di avviare una fase sperimentale con i seguenti obiettivi generali:

- definire le procedure idonee alla preparazione del campione di laboratorio da sottoporre ad analisi sulla base delle specifiche caratteristiche del rifiuto;
- individuare i saggi biologici più idonei per identificare la tossicità per l'ambiente acquatico, in coerenza con il quadro definito dal Regolamento CLP, sebbene la definizione di ecotossicità per la Direttiva 2008/98/CE sia "ecologicamente" più ampia, in quanto riferita a tutte le matrici ambientali (quindi incluso il suolo);
- definire lo schema procedurale per l'esecuzione di tutte le fasi analitiche;
- pianificare la valutazione e l'elaborazione dei risultati finalizzati all'individuazione di un valore limite di riferimento e di un modello concettuale per la definizione dell'ecotossicità.

Il progetto tecnico-scientifico, formalizzato tramite atto convenzionale con il MASE e finalizzato allo scopo, ha previsto:

- l'individuazione di cinque tipologie di rifiuti scelte tra le categorie più critiche rispetto alla classificazione e rilevanti in termini di quantità prodotte;

-
- l'esecuzione di analisi chimiche di caratterizzazione per la determinazione del contenuto totale dei contaminanti;
 - la misura sugli eluati ottenuti tramite lisciviazione in conformità alla norma tecnica UNI EN 12457-2 (UNI EN, 2004), della concentrazione dei contaminanti più rappresentativi in relazione alle differenti tipologie di rifiuto;
 - l'esecuzione di una batteria di saggi biologici da applicare agli eluati in conformità alla norma tecnica UNI EN 14735 (UNI EN, 2005), costituita dal batterio *Aliivibrio fischeri*, dal crostaceo *Daphnia magna* e dall'alga unicellulare *Rhaphidocelis subcapitata*. Rispetto a quanto previsto dal regolamento CLP, la batteria di saggi non ha previsto il test con i pesci, sostituito dal batterio *A. fischeri*, in ottemperanza alle indicazioni della Commissione Europea che non considera tale saggio tra quelli pertinenti per il Reg. UE 440/2008, trattandosi di un saggio su vertebrati;
 - l'elaborazione, sulla base delle informazioni bibliografiche esistenti e delle risultanze delle analisi chimiche ed ecotossicologiche, di un valore limite di riferimento (*threshold limit*) per l'attribuzione della caratteristica di pericolo HP14 mediante indici sintetici, quale espressione integrata del pericolo ambientale (chimico ed ecotossicologico).

2 Materiali e metodi

In **tabella 2.1** sono elencati i campioni di rifiuto sottoposti ad analisi, con l'indicazione della tipologia, della localizzazione geografica dell'impianto di origine, del laboratorio che ha eseguito le analisi e del tipo di determinazioni effettuate. Sono state considerate cinque categorie di rifiuti, individuate in relazione alla loro rilevanza in termini di quantità prodotte e/o caratteristiche peculiari:

frazione leggera e polveri di rifiuti derivati dalla frantumazione di veicoli fuori uso (car-fluff);

rifiuti provenienti dal trattamento meccanico biologico (TMB);

scorie e ceneri pesanti da incenerimento di rifiuti urbani ed assimilati (Inceneration Bottom-Ash - IBA);

ceneri leggere provenienti da impianti di incenerimento di rifiuti urbani ed assimilati (Fly-Ash - FA);

fanghi derivati dal trattamento di acque reflue industriali (FAN).

Tab 2.1 – Elenco dei campioni di rifiuti analizzati con indicazione della tipologia, dell'impianto di origine, del laboratorio che ha effettuato le analisi e del tipo di determinazioni eseguite (Ecx = saggi ecotossicologici; SC = analisi chimica su matrice solida; LC = analisi chimica su lisciviato; A&C+= determinazione anioni e cationi su lisciviato).

ID_Campione	Tipologia rifiuto	Provenienza	Laboratorio di analisi	Tipologia analisi
HP14_001	car-fluff	Lazio	ARPA Lombardia	(SC)
			ARPA Toscana	(Ecx) (A&C+)
			ISPRA	(LC)
HP14_002	car-fluff	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	(SC)
			ARPAE Emilia-Romagna	(Ecx) (A&C+)
HP14_003	car-fluff	Lombardia	ARPA Lombardia	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C+)
HP14_004	car-fluff	Lombardia	ARPA Lombardia	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C+)
HP14_008	TMB	Piemonte	ARPAE Emilia-Romagna	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C+)
HP14_009	TMB	Piemonte	ARPAE Emilia-Romagna	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C+)
HP14_022	TMB	Lazio	ARPA Toscana	(Ecx) (A&C+)
			ARPAE Emilia-Romagna	(SC)
			ISPRA	(LC)
HP14_026	TMB	Emilia-Romagna	ARPAE Emilia-Romagna	(Ecx) (A&C+) (SC)
			ISPRA	(LC)
HP14_017	bottom-ash	Campania	ARPA Lombardia	(SC)
			ARPAE Emilia-Romagna	(Ecx) (A&C+)
			ISPRA	(LC)
HP14_021	bottom-ash	Emilia-Romagna	ISPRA	(LC)
			ARPA Lombardia	(SC)

ID_Campione	Tipologia rifiuto	Provenienza	Laboratorio di analisi	Tipologia analisi
			ARPA Toscana	(Ecx) (A&C ⁺)
HP14_023	bottom-ash	Piemonte	ARPA Lombardia	(SC)
		Piemonte	ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_025	bottom-ash	Piemonte	ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			ARPA Lombardia	(SC)
HP14_020	fly-ash	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_024	fly-ash	Piemonte	ARPA Lombardia	(SC)
			ARPA Toscana	(Ecx) (A&C ⁺)
			ISPRA	(LC)
HP14_028	fly-ash	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_031	fly-ash	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			ARPAE Emilia-Romagna	(Ecx) (A&C ⁺)
HP14_018	fanghi	Campania	ARPAE Emilia-Romagna	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_019	fanghi	Campania	ARPAE Emilia-Romagna	(SC)
			ISPRA	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_029	fanghi	Emilia-Romagna	ARPA Toscana	(Ecx) (A&C ⁺)
			ARPAE Emilia-Romagna	(Ecx) (A&C ⁺) (SC)

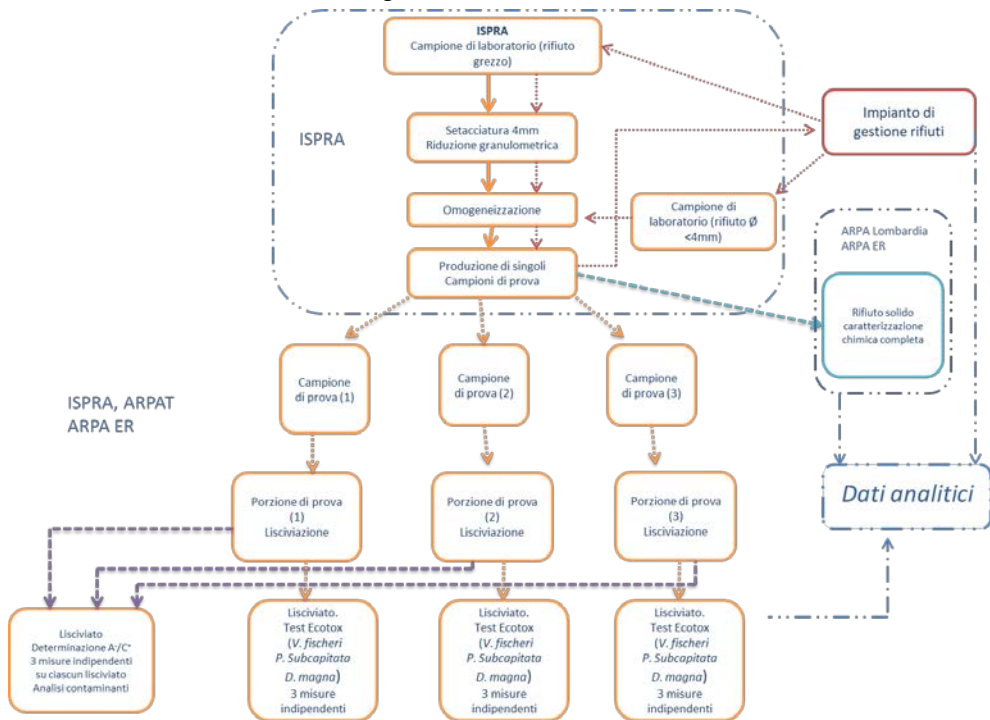
Al fine di valutare il grado di influenza delle fasi di preparazione sulla variabilità dei risultati, per ognuna delle cinque tipologie di rifiuti considerate sono stati analizzati quattro campioni provenienti da tre impianti differenti. In particolare, un campione per categoria è stato analizzato in duplicato cioè, diviso in due aliquote di cui una è stata inviata ai laboratori di ISPRA dopo le fasi di preparativa effettuate dal laboratorio del gestore dell'impianto (selezione, setacciatura e riduzione granulometrica a 4 mm), mentre la seconda è stata inviata come campione "grezzo" e le fasi di preparativa sono state condotte direttamente presso i laboratori di ISPRA. I restanti campioni sono stati preparati nei laboratori di ISPRA.

A valle delle operazioni di preparativa e quartatura (Capitolo 3), i singoli campioni di prova sono stati a loro volta registrati con un codice alfanumerico (Campione di prova: RM_000-0)¹.

Nella **figura 2.1** è dettagliato lo schema di flusso procedurale adottato per la preparazione dei campioni di rifiuto e l'esecuzione delle analisi.

¹ Per le definizioni di campione di laboratorio, campione di prova e porzione di prova, consultare la norma tecnica UNI EN 15002:2015.

Fig 2.1 – Schema di flusso procedurale adottato per la preparazione dei campioni e l'esecuzione delle analisi chimiche ed ecotossicologiche



Da ciascun campione di laboratorio di circa 2 – 3 kg, a valle delle operazioni di quartatura, sono stati prodotti da 15 a 30 campioni di prova per un totale complessivo di oltre 450 campioni di prova.

Per ciascuno dei quattro campioni per tipologia di rifiuto (per la categoria FAN sono erano disponibili solo 3 campioni) sono state effettuate le seguenti analisi:

- contenuto totale di contaminanti (metalli ed elementi in tracce, idrocarburi C10-C40, Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xilene (BTEX) e Stirene, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Policlorobifenili (PCB) ed esaclorobenzene (HCB);
- contenuto di contaminanti inorganici ed organici nei lisciviati (metalli ed elementi in tracce, idrocarburi C10-C40 e IPA);
- contenuto in anioni e cationi (A&C⁺) nei lisciviati (cloruri, solfati, nitrati, fluoruri, sodio, potassio, magnesio, calcio e ione ammonio);
- saggio acuto di immobilizzazione con *Daphnia magna*;
- saggio acuto di inibizione della bioluminescenza con *Aliivibrio fischeri*;

- saggio sub-cronico di inibizione della crescita algale con *Raphidocelis subcapitata*.

Per garantire una rappresentatività statistica, le prove ecotossicologiche e la determinazione di A&C⁺ sono state eseguite su tre lisciviati provenienti da altrettanti campioni di prova e appartenenti al medesimo lotto campionario, su ciascuno dei quali le prove sono state ripetute in triplicato.

Complessivamente per ciascun campione di laboratorio sono stati analizzati tre campioni di prova ed effettuati 27 saggi ecotossicologici ed altrettante determinazioni di A&C⁺; queste ultime, al fine di verificare la variabilità campionaria, sono state eseguite in cromatografia ionica, in quanto metodo altamente ripetibile e quindi adatto allo scopo.

2.1 Analisi chimiche

Per ciascun campione di rifiuto è stato caratterizzato il campione tal quale (contenuto totale) e il suo lisciviato.

Le analisi per la determinazione del contenuto totale di contaminanti (campione tal quale) sono state condotte presso i laboratori di ARPA Lombardia e ARPAE Emilia-Romagna ed hanno riguardato i seguenti analiti:

- Metalli ed elementi in tracce;
- Idrocarburi C10-C40;
- IPA;
- BTEX e Stirene;
- PCB;
- HCB.

Nelle **tabelle 2.2** e **2.3** sono riepilogate rispettivamente le tecniche analitiche e i metodi adottati per la determinazione delle concentrazioni dei contaminanti nei lisciviati e come contenuto totale nei campioni solidi.

Tab 2.2 - Metodi e tecniche analitiche utilizzate per la determinazione dei contaminanti negli eluati.

Parametri (determinazione su eluati)	Metodo	Tecnica analitica
IPA	EPA 3545A 2007 EPA 8310	HPLC-FLD (cromatografia liquida ad alte prestazioni con rivelatore a fluorescenza)
As, Cd	EPA 7131 1994	GFAAS (Spettrometria di assorbimento atomico con forno di grafite)
Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Zn	EPA 6010C 2000	ICP-OES (spettrometro a emissione ottica accoppiato induttivamente al plasma)

Parametri (determinazione su eluati)	Metodo	Tecnica analitica
Hg	EPA 7473 2007	AAS (spettroscopia di assorbimento atomico)
C10-C40	UNI EN ISO 9377-2-2000	GC-FID (gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma)
Anioni e cationi	UNI EN ISO 10304-1:2009; UNI EN ISO 14911:2001	IC (cromatografia a scambio ionico)

Sui lisciviati trattati da ISPRA sono state effettuate le determinazioni di:

- Metalli ed elementi in tracce;
- Idrocarburi totali;
- IPA;
- A&C⁺.

Tutti i metodi analitici impiegati sono in accordo con le principali norme tecniche riconosciute a livello internazionale (ISO, EPA, ecc.).

Tab 2.3 - Metodi e tecniche analitiche per la determinazione dei contaminanti nei campioni solidi.

Parametro (TMB e Fanghi)	Metodo	Tecnica analitica
Al, Sb, As, Ba, Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Mn, Ni, Cu, Se, Sn, Ti, V, Zn	UNI EN ISO 13657:2004 + EPA 6010d 2018	ICP-OES (spettrometro a emissione ottica accoppiato induttivamente al plasma) e ICP-MS (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente)
CrVI	EPA 3060A 1996 + EPA 7199 1996	ICP-OES (spettrometro a emissione ottica accoppiato induttivamente al plasma)
BTEX	EPA 5035A 2002 + EPA 8260C 2006	GC-MS (gas cromatografia di massa)
Idrocarburi (C10-C40)	UNI EN 14039:2005	GC-FID (gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma)
IPA	EPA 3545A 2007 + EPA 3630C 1996 + EPA 8270D 2014	GC-MS (gas cromatografia di massa)
Parametro (Car-fluff)	Metodo	Tecnica analitica
Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, V, Ba, Fe, Al, Mn	UNI EN 16174:2012 met B + UNI EN 16170:2016	ICP-OES (spettrometro a emissione ottica accoppiato induttivamente al plasma)
As	ISO 12914:2012 + ISO 20280:2007	GFAAS (assorbimento atomico con fornetto di grafite).
Se, Sb	UNI EN 16174:2012 met B + EPA 200.9:2001	GFAAS (assorbimento atomico con fornetto di grafite).
Hg	UNI EN 16174:2012 met B + UNI EN 16175-1:2016	CV-AAS (spettroscopia di assorbimento atomico a vapori freddi)
Sn, Ti	ISO 12914:2012+UNI EN ISO 17294-2:2016	ICP-MS (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente)
IPA	ISO 18287:2006	GC-MS (gas cromatografia di massa)
CrVI	CNR IRSA 16 Q 64 Vol. 3 1986	Determinazione spettrofotometrica

Idrocarburi C10-C40	UNI EN 14039: 2005	GC-FID (gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma)
BTEX	EPA 5021A 2014 + EPA 8015C 2007	GC-FID (gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma)
Parametro (IBA, FA)	Metodo	Tecnica analitica
Al, Ba, Cd, Cr _{tot} , Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, V, Zn	ISO 12914:2012+ISO 22036:2008	ICP-OES (spettrometro a emissione ottica accoppiato induttivamente al plasma)
CrVI	ANPA Man e Linee guida 3/2001 16.3 + APAT CNR IRSA 3150 C Man 29 2003	Determinazione spettrofotometrica
Hg	EPA 7473 2007	AAS (spettroscopia di assorbimento atomico)
Sn, Tl	ISO 12914:2012+UNI EN ISO 17294-2:2016	ICP-MS (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente)
As, Sb, Se	ISO12914:2012+ISO/TS 17073:2013	GFAAS (assorbimento atomico con fornetto di grafite).
BTEX	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018	GC-MS (gas cromatografia/spettrometria di massa)
Idrocarburi pesanti C10-C40	UNI EN ISO 16703:2011	GC-FID (gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma)
IPA	ISO 18287:2006	GC-MS (gas cromatografia/spettrometria di massa)
PCB	MT.BS.022 rev. 1 2010	GC-MS (gas cromatografia/spettrometria di massa)

2.2 Prove ecotossicologiche

Ciascun campione di rifiuto, al fine di determinarne la tossicità per l'ambiente acquatico, è stato sottoposto ad una batteria di saggi biologici costituita dalle seguenti specie-test:

1. *Daphnia magna* (saggio acuto di immobilizzazione);
2. *Aliivibrio fischeri* (saggio acuto di inibizione della bioluminescenza naturale);
3. *Raphidocelis subcapitata* (saggio subcronico di inibizione della crescita algale).

Le procedure di esecuzione dei saggi sono state svolte in conformità alle seguenti norme tecniche:

- UNI EN ISO 6341:2013 – Water quality. Determination of inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (*Cladocera, Crustacea*). Acute toxicity test (UNI EN ISO, 2013);
- UNI EN ISO 8692:2012 - Water quality. Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae (UNI EN ISO, 2012);
- UNI EN ISO 11348-3:2019. Water quality. Determination of inhibitory effect of water sample on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test). Part 3: Method using freeze-dried bacteria (UNI EN ISO, 2019).

3 Trattamento e produzione dei campioni di prova

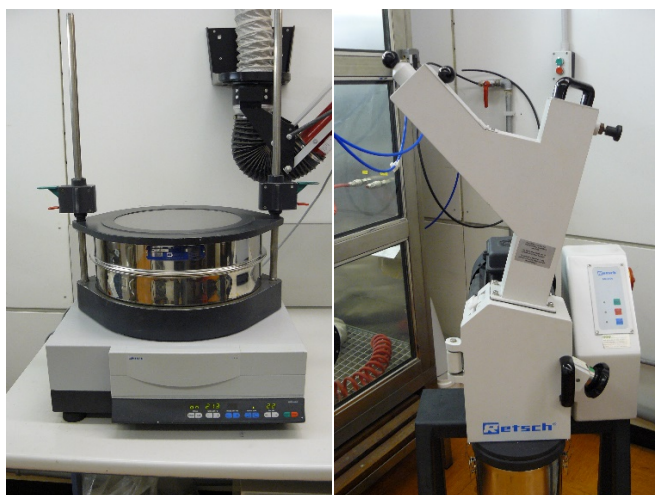
La preparazione dei campioni è stata effettuata secondo le indicazioni riportate nelle seguenti norme tecniche:

- UNI 10802:2013 (UNI, 2013). Rifiuti - Campionamento manuale, preparazione del campione ed analisi degli eluati;
- UNI EN 15002:2015 (UNI EN, 2015). Caratterizzazione dei rifiuti - Preparazione di porzioni di prova dal campione di laboratorio.
- UNI EN 12457-2:2004. Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi - Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni) (UNI EN, 2004).

Per ogni categoria di rifiuto sono stati considerati quattro campioni, di cui uno trattato in duplicato, provenienti da tre impianti differenti, ovvero uno dei campioni inviati ad ISPRA per ciascuna categoria proveniva dal medesimo impianto e lotto di campionamento, uno dei due campioni in duplicato è stato preparato (setacciatura ed eventuale riduzione granulometrica) dal laboratorio di riferimento del gestore, mentre il secondo è stato inviato come “campione grezzo” e le fasi di preparativa sono state svolte presso i laboratori di ISPRA. Entrambi i campioni sono stati successivamente sottoposti ad analisi chimica ed ecotossicologica. Tale strategia ha avuto lo scopo di verificare l'incidenza delle fasi di preparativa dei campioni sulla variabilità dei campioni di prova. I restanti campioni sono stati preparati da ISPRA.

In particolare, i campioni di rifiuto consegnati ad ISPRA come “grezzi” sono stati preventivamente vagliati per eliminare le frazioni non macinabili e successivamente setacciati con l'ausilio di un vibrosetacciatore con maglie a 4 mm (**figura 3.1**, a sinistra). La frazione non passante il vaglio, se superiore al 5 % in peso della massa totale del campione, è stata sottoposta a riduzione granulometrica con mulino a taglienti o a ganasce con vaglio a 4 mm (**figura 3.1**, a destra).

Fig 3.1 – Vibrosetacciatore (a sx) e mulino a taglienti (a dx) per la preparativa dei campioni.



Le operazioni di riduzione granulometrica si sono rese necessarie per preparare i campioni di prova di car-fluff e TMB, mentre non è stato necessario per le rimanenti categorie (BA, FA e FAN).

Tutti i campioni sono stati sottoposti a procedura di miscelazione ed omogeneizzazione, tramite l'ausilio di un apposito contenitore posizionato su un sistema di rotazione a rulli controrotanti (**figura 3.2**, a sinistra) e successiva quartatura, effettuata con derivatori manuali (**figura 3.2**, al centro e a dx).

Dalle operazioni di quartatura sono stati prodotti singoli campioni di prova del peso di circa 100 g, sottoposti a singola pesatura e registrazione con l'attribuzione di uno specifico codice campione (RM).

I campioni di prova sono stati posti in contenitori di PE con tappo a vite e controtappo e conservati a temperatura di 5 ± 2 °C.

Fig 3.2- Sistema per la miscelazione e l'omogeneizzazione del campione (a sinistra). Ripartitore manuale RETSCH RT 75 (al centro) e RETSCH RT 6.5 (a destra)



4 Preparazione dei lisciviati

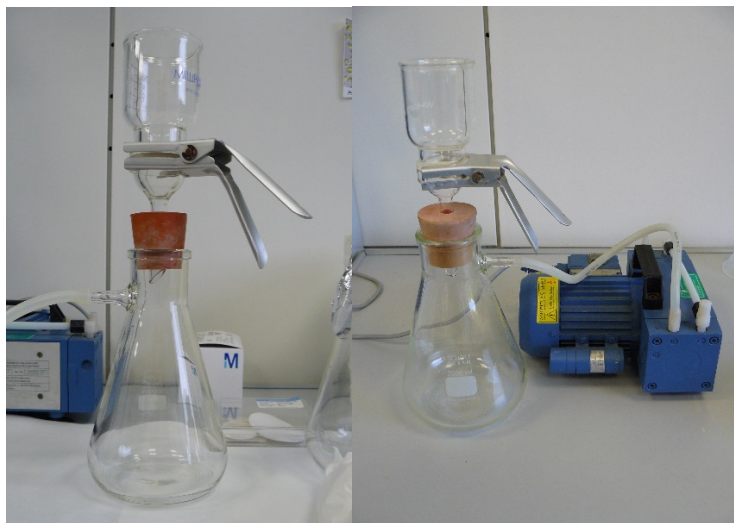
Per tutti i campioni è stato determinato il contenuto di umidità e di sostanza secca, così come previsto ai punti 4.3.3 e 4.3.4 della norma UNI EN ISO 12457-2.

Anche le procedure per la preparazione e produzione dei lisciviati sono state condotte in conformità alla medesima norma tecnica:

- porzione di prova di 90 ± 5 g;
- impiego di acqua deionizzata con conducibilità $< 0,5 \text{ mSm}^{-1}$ e pH $5 \div 7,5$;
- rapporto L/S pari a 10:1 ($100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$);
- tempo di lisciviazione di $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$;
- temperatura di lisciviazione di $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

I campioni al termine del processo di lisciviazione sono stati posti a decantare per un tempo variabile da 15 a 30 min. La successiva filtrazione è stata effettuata con filtri Millipore® da $0,45 \mu\text{m}$ in acetato di cellulosa e l'ausilio di pompa da vuoto (**figura 4.1**). Nel caso in cui non è stato possibile effettuare la filtrazione diretta si è proceduto ad una centrifugazione preliminare del lisciviato per 30 min a circa 2670 g, al fine di rendere più agevole la successiva filtrazione (nota 1, punto 5.2.2, UNI EN ISO 12457-2).

Fig 4.1 – Sistema utilizzato per la filtrazione dei lisciviati, a sinistra beuta con bicchiere e filtro, a destra con pompa da vuoto



Al termine della fase di filtrazione oltre al volume del lisciviato sono stati determinati i valori di pH, temperatura e conducibilità; i valori di pH sono stati nuovamente determinati prima di allestire i saggi ecotossicologici. In particolare, la conducibilità è

stata determinata in condizioni di ripetibilità ristretta, con tre prove indipendenti per ciascun lisciviato.

Prima di eseguire le determinazioni chimiche ed ecotossicologiche sono state effettuate delle prove preliminari finalizzate a definire gli intervalli di concentrazione e le condizioni operative ottimali per l'esecuzione delle prove definitive.

Le prove chimiche ed ecotossicologiche sono state effettuate entro 72 h dal termine della filtrazione del lisciviato.

5 Risultati delle determinazioni effettuate in campioni di car-fluff

Nella **tabella 5.1** sono elencati i campioni di car-fluff su cui sono state eseguite le determinazioni analitiche, con la localizzazione geografica dell'impianto di provenienza, del laboratorio che ha eseguito le analisi e del tipo di determinazioni effettuate.

Tab 5.1 – Elenco dei campioni di car-fluff analizzati nell'ambito del progetto, con indicazione dell'impianto di provenienza e del laboratorio che ha effettuato le determinazioni analitiche. (Ecx = saggi ecotossicologici; SC = analisi chimica su matrice solida; LC = analisi chimica su lisciviato; A & C⁺ = determinazione anioni e cationi su lisciviato)

ID_Campione	Provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia Analisi
HP14_001	Lazio	ARPA Lombardia	RM_001-O-I	(SC)
			RM_001-B-II	(SC)
			ISPRA	RM_001-FI
		ARPA Toscana	RM_001-N_I	(A&C ⁺)
			RM_001-B_I	(A&C ⁺)
			RM_001-G_I	(A&C ⁺)
			RM_001-I_II	(A&C ⁺)
			RM_001-P_I	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_001-Q_I	(Ecx) (A&C ⁺)
RM_001-A_II	(Ecx) (A&C ⁺)			
HP14_002	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	RM_002_E	(SC)
			RM_002-O	(SC)
		ARPAE Emilia-Romagna	RM_002-A	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_002-B	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_002-C	(Ecx) (A&C ⁺)
HP14_003	Lombardia	ARPA Lombardia	RM_003-E	(SC)
			RM_003-N	(SC)
		ISPRA	RM_003-C	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_003-G	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_003-A	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_003-P	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_004	Lombardia	ARPA Lombardia	RM_004_M-I	(SC)
			RM_004-I_I	(SC)
		ISPRA	RM_004-NI	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_004-DI	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_004-GII	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)

Le operazioni di campionamento e pretrattamento dei campioni sono state effettuate dal laboratorio di riferimento del gestore dell'impianto, il quale ha provveduto ad inviare i campioni ad ISPRA già ridotti ad una granulometria < 4 mm.

Come descritto al Capitolo 3, per uno degli impianti individuati sono stati analizzati due campioni distinti (HP14_003 e HP14_004) provenienti dal medesimo lotto di

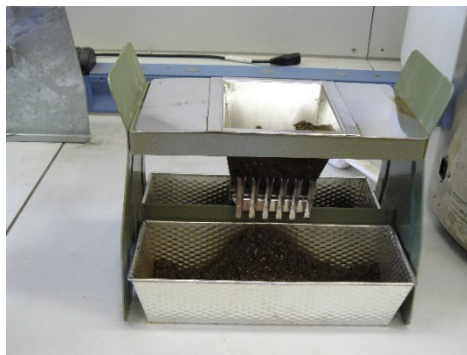
campionamento (campione in duplicato), ma la cui preparativa è stata eseguita da ISPRA (campione HP14_004) e dal laboratorio di riferimento del gestore dell'impianto (HP14_003).

Il campione HP14_004 (**figura 5.1**, a sinistra) è stato sottoposto a setacciatura con vaglio a 4 mm e la quota non passante, essendo superiore al 5 % in peso del campione originario, è stata sottoposta a macinazione in mulino a taglienti con vaglio a 4 mm. Il campione è stato poi omogeneizzato per almeno 24 h in un apposito contenitore cilindrico posto su sistema di miscelazione a rulli controrotanti.

Il secondo campione (HP14_003), consegnato ad ISPRA già ridotto granulometricamente (<4 mm), è stato sottoposto ad omogeneizzazione prima di procedere alle successive fasi di preparazione.

Entrambi i campioni, dopo le operazioni preliminari (setacciatura, riduzione granulometrica ed omogeneizzazione), sono stati sottoposti a quartatura manuale (**figura 5.1** a destra), con la produzione di singoli campioni di prova di circa 100 g ciascuno, stoccati in bottiglie di PE e conservati a 5 ± 2 °C.

Fig 5.1 – A sinistra: campione di car-fluff prima della riduzione granulometrica. A destra: derivatore per la quartatura del campione.

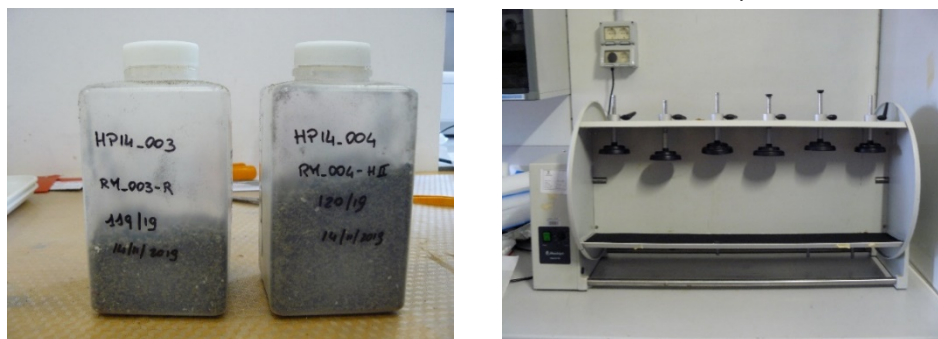


Come evidenziato dallo schema di **figura 2.1**, su ciascun campione sono state effettuate le analisi ecotossicologiche e chimiche su tre campioni di prova provenienti dal medesimo campione di laboratorio.

Da ciascun campione di prova è stata prelevata una porzione di prova di 90 ± 5 g sottoposta poi a lisciviazione, utilizzando come lisciviante acqua ultrapura (conducibilità < $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C, pH 6,5 a 23,5 °C) in un rapporto 10:1 (L:S) e ponendo il contenitore in PE di capacità 1L (**figura 5.2**, a sinistra) su un miscelatore a rovesciamento Heidolph Reax 20 a 7 rpm per $24 \pm 0,5$ h (**figura 5.2**, a destra). Terminato il periodo di agitazione, il campione è stato posto a decantare per $15 \div 30$ min prima di procedere alle successive fasi. Poiché non è stato possibile effettuare la filtrazione diretta del lisciviato, si è proceduto alla centrifugazione del lisciviato (2765

g per 30 min) ed alla successiva filtrazione del surnatante. La filtrazione è stata effettuata con filtri Millipore® HAWP04700 in acetato di cellulosa con porosità 0,45 µm e l'ausilio di pompa da vuoto.

Fig 5.2 – Porzioni prova dei campioni RM_003 (a sx.) e RM_004 (a dx) predisposte per le prove di lisciviazione. A destra, il miscelatore a rovesciamento Heidolph Reax 20.



Al termine delle operazioni di filtrazione sono stati determinati i parametri di conducibilità, temperatura e pH. I lisciviati sono stati conservati a 5 ± 2 °C, fino al momento dell'utilizzo (entro 72 h).

5.1 Determinazioni effettuate sul rifiuto tal quale

Le analisi di caratterizzazione in matrice solida dei campioni di car-fluff sono state eseguite dal laboratorio dell'ARPA Lombardia di Parabiago (Sezione di Milano), i cui risultati sono riportati in **tabella 5.2**.

La composizione dei quattro campioni è risultata in generale confrontabile per quanto riguarda gli IPA, mentre la concentrazione dei BTEX è risultata spesso inferiore al limite di quantificazione, con l'eccezione del campione di prova RM_004_M-I. Le concentrazioni di Idrocarburi, piuttosto omogenee tra i quattro campioni di prova, sono risultate nell'ordine delle decine di $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, con una media di circa $14 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Per i metalli, invece, è stata riscontrata una maggiore variabilità tra i campioni di prova, specialmente per Al e Fe con valori dell'ordine delle decine di $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e dell'ordine dei grammi per kg per Pb, Cu, Zn, Ba.

Tab 5.2 - Risultati delle analisi chimiche su campioni di prova tal quali di car-fluff (mg·kg⁻¹).

ID_Campione	HP14_001	HP14_002	HP14_003	HP14_004
Campione di prova	RM_001-O-I	RM_002_E	RM_003-E	RM_004_M-I
As	9,5	3,1	<2	<2
Hg	0,71	0,51	0,35	0,42
Cd	3,3	5,5	<1,0	2,9
Crtot	77	130	53	42
Ni	77	155	33	35
Pb	418	408	947	1422
Cu	7751	15754	1421	5228
Zn	4410	7975	1930	2296
Sb	148	260	386	42
Se	<2	<2	<2	<2
Ba	9503	4751	6377	3957
V	10	11	6,7	6,8
Al	7831	19092	7915	5169
Fe	25425	36701	19196	7194
Mn	259	408	137	90
CrVI	< 0,20	< 0,20	< 0,20	<0,20
Sn	59	68	18	12
Tl	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
C10-C40	14524	11392	15930	14087
Benzene	<0,04	<0,04	<0,04	0,09
Toluene	<0,04	0,06	<0,04	0,33
Stirene	<0,04	0,1	0,07	0,11
Etilbenzene	<0,04	<0,04	<0,04	0,04
o-Xilene	<0,04	<0,04	<0,04	0,06
p-xilene+m-xilene	<0,08	<0,08	<0,04	0,13
Benzo(a)antracene	0,27	0,27	0,21	0,2
Benzo(a)pirene	0,39	0,29	0,29	0,33
Benzo(b+j)fluorantene	0,58	0,4	0,21	0,32
Benzo(k)fluorantene	0,21	0,08	0,1	0,1
Crisene	0,48	0,47	0,24	0,24
Dibenzo(a,h)antracene	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(e)pirene	0,53	0,41	0,3	0,38
Naftalene	0,54	0,45	0,82	0,45

5.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati

Nella **tabella 5.3** sono riportati i risultati delle misure sui lisciviati subito dopo la fase di filtrazione. I valori sono espressi come media di tre misure indipendenti effettuate in condizioni di ripetibilità ristretta (*misure eseguite da un unico operatore su aliquote dello stesso materiale utilizzando sempre la stessa procedura, nelle stesse condizioni operative in un breve periodo di tempo*).

Tab 5.3 – Determinazioni effettuate sui lisciviati prodotti dai campioni di prova di rifiuti car-fluff con indicazione del laboratorio che ha effettuato le analisi. I valori di pH, temperatura e conducibilità sono espressi come valori medi su tre prove.

Campione di prova	Laboratorio	Volume	Conducibilità	pH
		lisciviato (mL)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
RM_003-C	ISPRA	820	236	7,9
RM_003-G	ISPRA	780	251	7,9
RM_003-P	ISPRA	830	244	8,0
RM_004-NI	ISPRA	800	337	7,8
RM_004-DI	ISPRA	790	316	7,8
RM_004-GII	ISPRA	795	319	7,9
RM_001-N_I	ARPA Toscana	550	640	7,9
RM_001-B_I	ARPA Toscana	550	630	7,5
RM_001-G_I	ARPA Toscana	550	580	7,7
RM_001-I_II	ARPA Toscana	550	590	7,7
RM_001-P_I	ARPA Toscana	550	788	7,4
RM_001-Q_I	ARPA Toscana	550	602	7,3
RM_001-A_II	ARPA Toscana	550	612	7,3
RM_002-A	ARPAE Emilia-Romagna	790	472	7,4
RM_002-B	ARPAE Emilia-Romagna	780	439	7,5
RM_002-C	ARPAE Emilia-Romagna	790	461	7,5

Nella **tabella 5.4** sono riportate le determinazioni di anioni e cationi nei lisciviati analizzati, effettuate in tre prove indipendenti sui medesimi campioni su cui sono state eseguite le prove ecotossicologiche.

Tab 5.4 – Risultati delle determinazioni analitiche di anioni e cationi effettuate sui lisciviati ottenuti da campioni di prova di car-fluff (valore medio su 3 prove): I valori espressi in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Campione di prova	Laboratorio	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺
RM_003-C	ISPRA	11,0	2,6	24,0	n.d.	14,0	6,3	3,7	35,3	≤ LoD
RM_003-G	ISPRA	12,5	2,8	25,0	n.d.	16,0	6,4	4,0	37,3	≤ LoD
RM_003-P	ISPRA	11,3	2,8	24,3	n.d.	14,0	6,1	3,5	36,7	≤ LoD
RM_004-NI	ISPRA	23,0	4,9	26,0	n.d.	25,0	9,8	3,8	40,7	≤ LoD
RM_004-DI	ISPRA	26,3	5,2	27,7	n.d.	27,0	10,2	3,9	42,0	≤ LoD
RM_004-GII	ISPRA	23,0	5,0	26,0	n.d.	25,0	10,0	3,9	41,0	≤ LoD
RM_002-A-1	ARPAE ER	42,0	3,2	56,7	n.d.	38,3	14,0	17,0	39,3	n.d.
RM_002-B-1	ARPAE ER	40,3	3,1	52,7	n.d.	35,3	14,0	15,0	35,3	n.d.
RM_002-C	ARPAE ER	41,3	4,1	53,7	n.d.	36,7	14,0	15,0	36,3	n.d.
RM_001-N_I	ARPAT	79,0	2,1	85,0	4,1	65,0	26,0	15,0	84,0	n.d.
RM_001-B_I	ARPAT	77,0	2,3	82,0	3,8	60,0	29,0	15,0	56,0	n.d.
RM_001-G_I	ARPAT	4,9	2,3	84,0	4,9	59,0	16,0	14,0	57,0	n.d.
RM_001-I_II	ARPAT	64,0	2,3	81,0	3,6	58,0	16,0	15,0	55,0	n.d.
RM_001-P_I	ARPAT	111,0	<1,0	83,0	4,9	64,0	62,0	14,0	85,0	n.d.
RM_001-Q_I	ARPAT	63,0	<1,0	80,0	4,7	60,0	15,0	15,0	81,0	n.d.
RM_001-A_II	ARPAT	66,0	<1,0	79,0	4,9	61,0	17,0	15,0	82,0	n.d.

Nella **tabella 5.5** sono riportati i risultati delle analisi per la determinazione degli IPA e degli idrocarburi C10-C40, mentre nella **tabella 5.6** i risultati delle determinazioni dei metalli e degli elementi in tracce nei lisciviati.

Tab 5.5 - Risultati delle determinazioni di IPA su lisciviati ottenuti da campioni di prova di car-fluff ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Campione di prova	RM_003- P	RM_003- C	RM_003- G	RM_001- FI	RM_004- MII	RM_005- D
Naftalene	0,161	0,181	0,178	0,117	0,096	0,066
Acenaftene	<0,004	<0,005	<0,007	<0,002	<0,002	0,021
Fluorene	0,008	0,010	0,012	0,036	0,036	0,038
Fenantrene	0,080	0,069	0,072	0,040	0,030	0,044
Antracene	0,004	0,006	<0,007	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorantene	0,012	0,007	0,008	0,012	<0,002	0,003
Pirene	0,010	0,010	0,010	0,017	0,004	0,005
Benzo(a)Antracene	<0,004	<0,005	<0,007	0,004	<0,002	<0,002
Crisene	<0,004	<0,005	<0,007	0,005	<0,002	<0,002
Benzo(b)Fluorantene	<0,004	<0,005	<0,007	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(k)Fluorantene	<0,004	<0,005	<0,007	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Pirene	<0,004	<0,005	<0,007	<0,002	<0,002	<0,002
Dibenzo(a,h)Antracene	<0,004	<0,005	<0,007	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(g,h,i)Perilene	<0,004	<0,005	<0,007	0,003	<0,002	<0,002
Indeno(1,2,3,c,d)Pirene	<0,004	<0,005	<0,007	<0,002	<0,002	<0,002
Σ IPA	0,275	0,283	0,281	0,233	0,166	0,176

Le concentrazioni degli IPA nei lisciviati di car-fluff sono risultati simili. Tra i quindici congeneri ricercati sono risultati maggiormente presenti quelli a basso peso molecolare, più idrosolubili, in particolare naftalene e fenantrene. I composti a medio peso molecolare come fluorantene e pirene sono stati misurati in concentrazioni prossime al limite di quantificazione, mentre quasi assenti sono gli idrocarburi a maggior grado di condensazione aromatica. Tali risultati appaiono coerenti con le concentrazioni ottenute nei campioni di car-fluff tal quale e con la tendenza della lisciviazione acquosa di estrarre prevalentemente i composti più idrosolubili e non apolari.

Tab 5.6 - Risultati delle analisi di metalli ed elementi in tracce sui lisciviati ottenuti da campioni di prova di car-fluff (in grassetto i valori che superano i limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti non-pericolosi; in rosso quelli che superano i limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti pericolosi di cui al D.Lgs 121/2020, All. 4, Tab 5 e 6).

Campioni di prova	Al	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Hg
	mg·L ⁻¹											
RM_003-A	0,270	0,290	< 0,01	0,530	0,100	0,030	0,290	0,750	0,370	< 0,005	0,130	0,243
RM_003-C	0,260	0,250	< 0,01	0,820	0,120	0,030	0,600	0,970	0,487	< 0,005	0,130	2,159
RM_003-G	0,250	0,420	< 0,01	0,710	0,120	0,020	0,510	1,230	0,646	< 0,005	0,150	0,661
RM_003-P	0,240	0,260	< 0,01	0,910	0,130	0,020	0,710	1,150	0,589	< 0,005	0,140	0,661
RM_004-B	0,050	0,520	< 0,01	0,210	0,250	0,080	0,260	5,110	1,597	< 0,005	0,180	0,661
RM_004-MII	0,215	0,181	< 0,01	<0,02	<0,02	< 0,01	0,173	1,413	< 0,1	< 0,005	0,325	<0,5
RM_001-FI	0,355	0,242	< 0,01	1,319	0,354	0,136	0,186	2,991	< 0,1	< 0,005	0,725	<0,5
RM_005-D	0,303	0,218	< 0,01	0,875	<0,02	< 0,01	0,196	1,809	< 0,1	< 0,005	0,679	<0,5

In **tabella 5.7** sono riportati i risultati delle analisi chimiche sugli idrocarburi totali.

Tab 5.7 - Risultati delle analisi degli idrocarburi C10-C40 su lisciviati ottenuti dai campioni di prova di car-fluff

Campione di prova	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
RM_003-P	4,54 ± 0,19
RM_003-C	5,21 ± 0,17
RM_003 -G	6,35 ± 0,14
RM_001-FI	4,53
RM_004-MII	8,29
RM_005-D	7,23

Le concentrazioni, riferite all'unità di peso di lisciviato, sono risultate tutte quantificabili ($\text{LOQ} = 1,00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e dello stesso ordine di grandezza. Considerando la tipologia di analiti ricompresi nella voce generica "idrocarburi C10-C40", in cui rientrano varie sostanze insolubili o di scarsa solubilità in acqua, i dati possono essere considerati congruenti con la lisciviazione condotta con solvente acquoso, anche in relazione alla quantità più rilevante dello stesso parametro riscontrata sul campione tal quale.

Poiché il metodo previsto dalla norma UNI EN 12457-2 per la preparazione dei lisciviati è quello utilizzato per la verifica di conformità per lo smaltimento in discarica dei rifiuti, è possibile mettere a confronto i risultati delle determinazioni analitiche effettuate sui lisciviati con i limiti di riferimento previsti per l'accettabilità in discarica, di cui al D.Lgs. 121/2020, All. 4, tabella 5 e 6 (DLgs, 2020), con particolare riferimento ai rifiuti non-pericolosi (**tabella 5.6**). Nel campione RM_003 le aliquote A e C presentano concentrazioni di Cd non conformi allo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi, mentre nelle aliquote G e P viene superato anche il limite per i rifiuti pericolosi. Ne consegue che mediamente il campione RM_003 a causa del Cd non è compatibile con lo smaltimento in discarica per rifiuti pericolosi ($> 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Anche l'aliquota RM_004-B contiene concentrazioni di Cd superiori ai limiti per lo

smaltimento in discarica per rifiuti pericolosi a cui si aggiunge un tenore di Zn ai limiti della concentrazione prevista per lo smaltimento di rifiuti non-pericolosi.

5.3 Risultati delle analisi ecotossicologiche

I saggi ecotossicologici sono stati condotti su tre lisciviati ottenuti da tre campioni di prova indipendenti per ciascun campione analizzato. Per ciascun campione di prova sono stati condotti in condizioni di ripetibilità tre saggi indipendenti per ciascun organismo utilizzato, per un totale di 27 prove per campione.

Nelle **tabelle 5.8, 5.9 e 5.10** sono riportati i risultati delle analisi eseguite da ISPRA, ARPAE ER e ARPAT su campioni di lisciviato da car-fluff con gli organismi *A. fischeri*, *R. subcapitata* e *D. magna*, rispettivamente. I risultati sono generalmente espressi come EC50, ma nei casi in cui questa è risultata > 100 % è stato indicato l'effetto massimo (%) misurato.

La scala di sensibilità degli organismi impiegati nei confronti dei campioni saggiati è risultata la seguente:

R. subcapitata >>> *A. fischeri* >> *D. magna*

Considerando i dati derivanti dalle analisi chimiche effettuate sui lisciviati dei campioni RM_003 (**tabelle 5.5 - 5.7**) sembra plausibile che le specie metalliche siano stati i principali responsabili della tossicità osservata. In particolare, le concentrazioni di Zn, Pb e Cu potrebbero spiegare le risposte importanti nei saggi con *R. subcapitata* e *A. fischeri*. Ciò appare supportato dai risultati di circuiti di interconfronto organizzati da ISPRA secondo i quali i valori medi di EC50 per Zn sono di 2,2 mg·L⁻¹ per *A. fischeri* e 0,5 mg·L⁻¹ per *R. subcapitata*, quindi prossimi o inferiori alla concentrazione media registrata nei lisciviati (1,12 mg·L⁻¹) (ISPRA-IC, 2015).

Tab 5.8 - Risultati dei saggi biologici con *Aliivibrio fischeri* su lisciviati ottenuti da campioni di car-fluff (valori espressi in %)

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_003-G-1	ISPRA	40,0	40,5	0,6	1,6	39,6	0,8	2,0
RM_003-G-2	ISPRA	41,2						
RM_003-G-3	ISPRA	40,3						
RM_003-C-1	ISPRA	41,0	39,1	2,1	5,3			
RM_003-C-2	ISPRA	39,4						
RM_003-C-3	ISPRA	36,9						
RM_003-P-1	ISPRA	37,1	39,3	1,9	4,7			
RM_003-P-2	ISPRA	40,4						
RM_003-P-3	ISPRA	40,3						
RM_004-NI-1	ISPRA	31,0	28,3	3,0	10,6			
RM_004-NI-2	ISPRA	25,1						
RM_004-NI-3	ISPRA	29,0						
RM_004-DI-1	ISPRA	25,0	25,1	0,4	1,7	26,9	1,7	6,3
RM_004-DI-2	ISPRA	24,7						
RM_004-DI-3	ISPRA	25,5						
RM_004-GII-1	ISPRA	28,1	27,4	0,7	2,5			
RM_004-GII-2	ISPRA	26,7						
RM_004-GII-3	ISPRA	27,5						
RM_002-A_A1	ARPAE ER	49,4	47,0	2,1	4,5			
RM_002-A_A2	ARPAE ER	46,2						
RM_002-A_A3	ARPAE ER	45,4						
RM_002-B_B1	ARPAE ER	39,4	42,2	2,6	6,2	44,9	2,5	5,5
RM_002-B_B2	ARPAE ER	44,6						
RM_002-B_B3	ARPAE ER	42,6						
RM_002-C_C1	ARPAE ER	47,2	45,6	3,0	6,5			
RM_002-C_C2	ARPAE ER	47,5						
RM_002-C_C3	ARPAE ER	42,2						
RM_001-P_I-1	ARPAT	34,3	33,9	3,0	8,8			
RM_001-P_I-2	ARPAT	36,7						
RM_001-P_I-3	ARPAT	30,8						
RM_001-Q_I-1	ARPAT	35,8	36,1	0,6	1,6	35,5	1,3	3,7
RM_001-Q_I-2	ARPAT	35,8						
RM_001-Q_I-3	ARPAT	36,8						
RM_001-A_II-1	ARPAT	33,7	36,3	2,3	6,3			
RM_001-A_II-2	ARPAT	38,0						
RM_001-A_II-3	ARPAT	37,3						

Tab 5.9 - Risultati dei saggi biologici con *Raphidocelis subcapitata* su lisciviati ottenuti da campioni di car-fluff (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_003_C-1	ISPRA	5,66						
RM_003_C-2	ISPRA	7,12	5,85	1,10	18,8			
RM_003_C-3	ISPRA	4,97						
RM_003_G-1	ISPRA	4,12						
RM_003_G-2	ISPRA	6,35	4,61	1,41	30,5	5,26	0,62	11,8
RM_003_G-3	ISPRA	3,75						
RM_003_P-1	ISPRA	3,44						
RM_003_P-2	ISPRA	5,23	5,33	2,51	47,0			
RM_003_P-3	ISPRA	8,39						
RM_004_NI-1	ISPRA	1,09						
RM_004_NI-2	ISPRA	1,87	1,92	1,21	62,9			
RM_004_NI-3	ISPRA	3,46						
RM_004_DI-1	ISPRA	1,21						
RM_004_DI-2	ISPRA	2,44	2,05	0,47	22,8	2,23	0,42	19,0
RM_004_DI-3	ISPRA	2,93						
RM_004_GII-1	ISPRA	2,24						
RM_004_GII-2	ISPRA	2,47	2,71	0,30	11,1			
RM_004_GII-3	ISPRA	3,62						
RM_002-A_A1	ARPAE ER	6,15						
RM_002-A_A2	ARPAE ER	7,09	6,79	0,55	8,17			
RM_002-A_A3	ARPAE ER	7,13						
RM_002-B_B1	ARPAE ER	9,09						
RM_002-B_B2	ARPAE ER	8,39	8,60	0,43	4,99	7,64	0,91	11,89
RM_002-B_B3	ARPAE ER	8,31						
RM_002-C_C1	ARPAE ER	9,51						
RM_002-C_C2	ARPAE ER	5,98	7,53	1,80	23,93			
RM_002-C_C3	ARPAE ER	7,11						
RM_001-P_I-1	ARPAT	16,15						
RM_001-P_I-2	ARPAT	13,70	15,11	1,27	8,38			
RM_001-P_I-3	ARPAT	15,48						
RM_001-Q_I-1	ARPAT	10,35						
RM_001-Q_I-2	ARPAT	14,65	12,11	2,25	18,61	13,11	1,73	13,24
RM_001-Q_I-3	ARPAT	11,33						
RM_001-A_II-1	ARPAT	15,44						
RM_001-A_II-2	ARPAT	9,26	12,10	3,12	25,79			
RM_001-A_II-3	ARPAT	11,60						

Tab 5.10 - Risultati dei saggi biologici con *Daphnia magna* su lisciviati ottenuti da campioni di car-fluff (valori espressi in %)

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	Max inibizione	Max Inibizione media	σ	CV	Max Inibizione media	σ	CV
RM_003-C_1	ISPR	>100	25						
RM_003-C_2	ISPR	>100	4	31,7	7,6	24,1			
RM_003-C_3	ISPR	>100	30						
RM_003-G_1	ISPR	>100	35						
RM_003-G_2	ISPR	>100	35	30,0	8,7	28,9	31,1	1,0	3,1
RM_003-G_3	ISPR	>100	20						
RM_003-P_1	ISPR	>100	25						
RM_003-P_2	ISPR	>100	35	31,7	5,8	18,2			
RM_003-P_3	ISPR	>100	35						
RM_004-NI-1	ISPR	>100	5						
RM_004-NI-2	ISPR	>100	5	15,0	17,3	115,5			
RM_004-NI-3	ISPR	>100	35						
RM_004-DI-1	ISPR	>100	15						
RM_004-DI-2	ISPR	>100	10	15,0	5,0	33,3	13,9	1,9	13,9
RM_004-DI-3	ISPR	>100	20						
RM_004-GII-1	ISPR	>100	5						
RM_004-GII-2	ISPR	>100	15	11,7	5,8	49,5			
RM_004-GII-3	ISPR	>100	15						
RM_002-A_A1	ARPAE ER	>98	15						
RM_002-A_A2	ARPAE ER	>98	30	23,3	7,6	32,7			
RM_002-A_A3	ARPAE ER	>98	25						
RM_002-B_B1	ARPAE ER	>98	50						
RM_002-B_B2	ARPAE ER	78,6	90	70,0	20,0	28,6	37,8	28,0	74,0
RM_002-B_B3	ARPAE ER	85,5	70						
RM_002-C_C1	ARPAE ER	>98	15						
RM_002-C_C2	ARPAE ER	>98	25	20,0	5,0	25,0			
RM_002-C_C3	ARPAE ER	>98	20						
RM_001-P_I-1	ARPAT	n.d.	10						
RM_001-P_I-2	ARPAT	n.d.	10	6,7	5,8	86,6			
RM_001-P_I-3	ARPAT	n.d.	0						
RM_001-Q_I-1	ARPAT	n.d.	10						
RM_001-Q_I-2	ARPAT	n.d.	10	10,0	0,0	0,0	7,8	1,9	24,7
RM_001-Q_I-3	ARPAT	n.d.	10						
RM_001-A_II-1	ARPAT	n.d.	0						
RM_001-A_II-2	ARPAT	n.d.	10	6,7	5,8	86,6			
RM_001-A_II-3	ARPAT	n.d.	10						

6 Risultati delle determinazioni sui campioni di rifiuti da TMB

Nella **tabella 6.1** sono elencati i campioni di rifiuti provenienti dagli impianti di TMB su cui sono state eseguite le determinazioni analitiche con indicazioni della localizzazione dell'impianto di provenienza, del laboratorio che ha eseguito le analisi e del tipo di determinazioni effettuate.

Tab 6.1 – Elenco dei campioni di rifiuti da TMB analizzati, con indicazione della provenienza, del laboratorio che ha effettuato le determinazioni e le tipologie di analisi effettuate. (Ecx = saggi ecotossicologici; SC = analisi chimiche su matrice solida; LC = analisi chimica su lisciviato; A&C⁺ = determinazione di anioni e cationi su lisciviato).

ID_Campione	Provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia Analisi
HP14_008	Piemonte	ARPAE Emilia-Romagna	RM_008_7	(SC)
			RM_008_14	(SC)
		ISPRA	RM_008-04	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_008-11	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_008-15	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_009	Piemonte	ARPAE Emilia-Romagna	RM_009_12	(SC)
			RM_009_13	(SC)
		ISPRA	RM_009-02	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_009-07	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
			RM_009-14	(Ecx) (LC) (A&C ⁺)
HP14_022	Lazio	ARPA Toscana	RM_022-5	(A&C ⁺)
			RM_022-1	(A&C ⁺)
			RM_022-2	(A&C ⁺)
			RM_022-4	(A&C ⁺)
			RM_022-7	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_022-9	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_022-13	(Ecx) (A&C ⁺)
		ARPAE Emilia-Romagna	RM_022-3	(SC)
			RM_022-12	(SC)
			ISPRA	RM_026-12
HP14_026	Emilia-Romagna	ARPAE Emilia-Romagna	RM_026-3	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_026-9	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_026-11	(Ecx) (A&C ⁺)
			RM_026-16	(SC)
			RM_026-2	(SC)
		ISPRA	RM_022-11	(LC)

I campioni provengono da tre impianti localizzati nel Lazio (VT), in Emilia-Romagna (PR) e in Piemonte (CN).

Le operazioni di campionamento e di pretrattamento sono state effettuate dal laboratorio di riferimento del gestore dell'impianto che ha successivamente provveduto ad inviare i campioni ai laboratori ISPRA.

Come descritto nel Capitolo 3, per uno degli impianti individuati sono stati analizzati due campioni distinti (HP14_008 e HP14_009), provenienti dal medesimo lotto di campionamento, ma la cui preparativa è stata eseguita in parallelo da ISPRA (HP14_008) e dal laboratorio di riferimento del gestore dell'impianto (HP14_009).

Il campione RM_008 è stato sottoposto a setacciatura con vaglio a 4 mm e la quota non passante (> 5 % in peso del campione originario) è stata sottoposta a macinazione in mulino a taglienti con vaglio a 4 mm. Il campione è stato successivamente omogeneizzato per almeno 24 h in un apposito contenitore cilindrico posto su sistema di agitazione a rulli controrotanti.

Il campione RM_009, consegnato ad ISPRA già ridotto granulometricamente (< 4 mm), è stato sottoposto alla medesima operazione di omogeneizzazione. Entrambi i campioni, dopo le operazioni preliminari, sono stati sottoposti a quartatura manuale con la produzione di singoli campioni di prova di circa 100 g ciascuno, stoccati in bottiglie di PE di e conservati a 5 ± 2 °C.

Le analisi ecotossicologiche e chimiche sono state effettuate su ciascuno dei tre campioni di prova provenienti dal medesimo campione di laboratorio. Ciascun campione di prova è stato sottoposto a lisciviazione utilizzando come lisciviante acqua ultrapura (conducibilità < $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C, pH 6,5 a 23,5 °C) in rapporto 10:1 (L:S) e ponendo il contenitore in PE su miscelatore a rovesciamento (Heidolph Reax 20) a 7 rpm per $24 \pm 0,5$ h. Terminato il periodo di agitazione, il flacone è stato posto a decantare per 15 ÷ 30 min prima di procedere alle successive fasi. Poiché non è stato possibile effettuare la filtrazione diretta si è proceduto ad una centrifugazione preliminare (2675 g per 30 min) e successiva filtrazione del surnatante con filtri Millipore® HAWP04700 in acetato di cellulosa con porosità 0,45 μm e l'ausilio di una pompa da vuoto. Al termine delle operazioni sono stati determinati conducibilità, temperatura e pH. I lisciviati sono stati conservati a 5 ± 2 °C, fino al momento dell'utilizzo (entro 72 h dalla filtrazione).

6.1 Determinazione dei contaminanti nel rifiuto tal quale

Le analisi di caratterizzazione della matrice solida dei campioni di rifiuti da TMB sono state eseguite dal laboratorio di ARPAE Emilia-Romagna (Sezione di Ravenna). Nella **tabella 6.2** sono riportate le concentrazioni misurate.

Tab 6.2 - Risultati delle analisi chimiche su campioni tal quali di TMB ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Parametri	HP14_008	HP14_009	HP14_022	HP14_026
Al	10580	11220	17340	21156
Sb	3	7	5	57
As	3	2	2	10
Ba	213	172	149	1505
Cd	1	3	2	3
Cr tot	74	115	29	948

Parametri	HP14_008	HP14_009	HP14_022	HP14_026
Cr VI	3	3,9	0,9	3,9
Fe	16000	9470	10160	399720
Hg	28	18	1	38
Pb	132	267	184	143
Mn	313	250	884	3376
Ni	59	107	22	1200
Cu	314	7515	258	1998
Se	4	<0,3	<0,3	4
Sn	24	21	12	77
Tl	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
V	8	6	6	7
Zn	561	845	1527	2541
Benzene	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Etilbenzene	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Toluene	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Xilene (o, m, p)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
o-Xilene	-	-	-	-
Stirene	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
C10-C40	2698	2988	2218	2654
Naftalene	<0,1	<0,1	0,3	0,2
Acenaftilene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acenaftene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluorene	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Fenantrene	0,3	0,2	0,3	0,4
Antracene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluorantene	0,3	0,2	0,3	0,2
Pirene	0,3	2	0,1	0,2
Benzo(a)antracene	0,2	<0,1	<0,1	0,1
Crisene	0,2	<0,1	0,1	0,1
Benzo(b+)fluorantene	0,2	<0,1	<0,1	0,1
Benzo(k)fluorantene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(e)pirene	0,2	<0,1	<0,1	0,1
Benzo(a)pirene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,c)+(a,h)antracene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzo(g,h,i)perilene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,l)pirene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,e)pirene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,i)pirene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibenzo(a,h)pirene	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Σ IPA	1,7	0,6	1,1	1,6

In generale la composizione dei quattro campioni di prova di TMB è risultata confrontabile per quanto riguarda la concentrazione dei contaminanti organici, quali IPA e BTEX, risultando spesso inferiore al limite di quantificazione.

Le concentrazioni degli Idrocarburi C₁₀-C₄₀ hanno presentato valori piuttosto omogenei, sebbene relativamente elevati (superiori a 2000 mg·kg⁻¹).

Per i metalli e gli elementi in tracce è stata riscontrata una maggiore variabilità tra i campioni, con valori relativamente elevati per Al e Fe, con concentrazioni dell'ordine delle decine di g·kg⁻¹, seguiti da Cu, Ni, Ba e Zn, con concentrazioni fino all'ordine dei grammi e da Pb e Cr relativamente meno abbondanti.

6.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati

Nella **tabella 6.3** sono riportati i risultati delle determinazioni effettuate sui lisciviati al termine delle operazioni di filtrazione e in condizioni di ripetibilità (tre misure indipendenti per ciascun lisciviato); nella **tabella 6.4** i dati relativi alla determinazione di A⁻ & C⁺, mentre nella **tabella 6.5** i risultati delle analisi chimiche per la misura degli IPA.

Tab 6.3 – Determinazioni di pH, temperatura e conducibilità e volume dei lisciviati prodotti dai campioni di prova di TMB, con indicazione del laboratorio che ha effettuato le determinazioni. Il pH, la temperatura e la conducibilità sono espressi come valori medi su tre prove.

Campione di prova	Laboratorio	Volume lisciviato (mL)	Conducibilità (μS·cm ⁻¹)	pH
RM_008-4	ISPRA	850	5260	7,4
RM_008-15	ISPRA	850	5333	7,4
RM_008-11	ISPRA	850	5263	7,2
RM_009-7	ISPRA	780	4690	6,5
RM_009-2	ISPRA	780	4820	6,5
RM_009-14	ISPRA	780	4730	6,5
RM_022-5	ARPA Toscana	550	640	7,6
RM_022-1	ARPA Toscana	550	630	7,4
RM_022-2	ARPA Toscana	550	580	7,6
RM_022-4	ARPA Toscana	550	590	7,7
RM_022-7	ARPA Toscana	550	788	7,7
RM_022-9	ARPA Toscana	550	602	7,6
RM_022-13	ARPA Toscana	550	612	7,7
RM_026-3	ARPAE Emilia-Romagna	770	2275	7,1
RM_026-9	ARPAE Emilia-Romagna	770	2302	7,2
RM_026-11	ARPAE Emilia-Romagna	740	2448	7,1

Tab 6.4 - Risultati delle determinazioni analitiche di anioni e cationi effettuate sui lisciviati ottenuti da campioni di prova di TMB (valore medio su tre prove). I valori sono espressi in mg·L⁻¹

Campione di prova	Laboratorio	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻
RM_08-04	ISPRA	544	≤LoD	1244	540	350	89	652	68	n.d.
RM_008-11	ISPRA	558	≤LoD	1227	541	353	88	640	71	n.d.
RM_008-15	ISPRA	562	≤LoD	1250	537	352	86	646	74	n.d.
RM_009-02	ISPRA	454	≤LoD	1035	449	299	82	626	82	n.d.

Campione di prova	Laboratorio	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻
RM_009-07	ISPRA	436	≤LoD	1052	428	288	78	620	78	n.d.
RM_009-14	ISPRA	432	≤LoD	1007	430	290	78	618	78	n.d.
RM_026-3	ARPAE ER	418	<5	468	488	220	35	158	n.d.	n.d.
RM_026-9	ARPAE ER	456	<5	501	510	231	35	163	n.d.	n.d.
RM_026-11	ARPAE ER	471	<5	525	527	240	40	182	n.d.	n.d.
RM_022-5	ARPAT	470	<1,0	460	350	294	47	370	n.d.	<0,20
RM_022-1	ARPAT	530	1,7	520	380	326	49	400	n.d.	<0,20
RM_022-2	ARPAT	490	2,1	520	390	294	48	410	n.d.	<0,20
RM_022-4	ARPAT	480	1,1	540	390	297	48	420	n.d.	<0,20
RM_022-7	ARPAT	360	<1,0	390	290	220	49	280	n.d.	<0,20
RM_022-9	ARPAT	360	<1,0	390	290	290	45	290	n.d.	<0,20
RM_022-13	ARPAT	420	<1,0	450	350	260	47	380	n.d.	<0,20

Tab 6.5 - Risultati delle analisi chimiche degli IPA su lisciviati ottenuti dai campioni di prova di TMB. I valori sono espressi in mg·L⁻¹.

Campione di prova	RM 009-6	RM 009-11	RM 009-15	RM026_12	RM22_11
Naftalene	0,123	0,139	0,073	0,020	0,056
Acenaftene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorene	0,007	0,003	0,006	0,006	0,002
Fenantrene	0,045	0,028	0,022	0,070	0,033
Antracene	0,004	0,007	0,005	0,002	0,003
Fluorantene	0,009	0,010	0,002	0,005	0,003
Pirene	0,007	0,007	0,004	0,005	0,005
Benzo(a)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Crisene	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	0,002
Benzo(b)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(k)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Dibenzo(a,h)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(g,h,i)Perilene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Indeno(1,2,3,c,d)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Σ IPA	0,196	0,195	0,112	0,111	0,105

In **tabella 6.6** sono riportati i risultati delle determinazioni dei metalli ed elementi in tracce nei lisciviati.

Per quanto concerne il contenuto in metalli ed elementi in tracce i campioni di lisciviato presentano tenori abbastanza simili, con concentrazioni da evidenziare in particolare per quanto riguarda il Cd.

Tab 6.6 - Risultati di metalli ed elementi in tracce su lisciviati ottenuti da campioni di prova di TMB. In grassetto i valori maggiori dei limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti non-pericolosi; in rosso quelli che superano anche i limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti pericolosi (DLgs 121/2020, All. 4, Tab. 5 e 6).

Campione di prova	Al	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Hg
	mg·L ⁻¹											μL ⁻¹
RM_009-6	1,975	0,293	0,167	4,314	1,239	0,288	0,146	2,085	1,696	< 0,005	2,118	<0,5
RM_009-11	1,920	0,248	0,164	4,443	0,961	0,291	0,152	2,458	1,280	< 0,005	1,666	<0,5
RM_009-15	2,054	0,283	0,178	4,542	1,015	0,303	0,173	2,416	1,525	< 0,005	1,789	<0,5
RM_008-1	1,740	0,190	0,170	7,560	1,420	0,320	0,080	1,920	3,347	< 0,005	0,760	1,322
RM_026-12	< 0,100	0,265	< 0,01	6,139	0,634	1,933	< 0,02	1,710	< 0,1	< 0,005	0,468	<0,5
RM_022-11	1,360	0,137	< 0,01	2,308	0,654	0,233	0,273	3,391	4,504	< 0,005	1,998	<0,5

Analogamente a quanto descritto per i campioni di car-fluff è possibile effettuare una comparazione con i limiti di riferimento previsti per l'accettabilità in discarica dei rifiuti pericolosi e non-pericolosi (D.Lgs. 121/2020, All. 4, tabella 5 e 6). Dai dati di **tabella 6.6** si evidenzia che tutte le aliquote analizzate del campione di prova RM_009 superano il limite del Cd per lo smaltimento in discarica per rifiuti pericolosi, come pure nei campioni di prova RM_008 ed RM_022. Nel campione di prova RM_026, invece, si registra in un caso il superamento dei limiti previsti per lo smaltimento in discarica di rifiuti non-pericolosi per Ni.

In **tabella 6.7** sono riportati i risultati delle analisi chimiche sugli idrocarburi totali.

Tab 6.7 - Risultati dell'analisi degli idrocarburi C10-C40 sui lisciviati ottenuti da campioni di TMB.

Campione di prova	(μg·g ⁻¹)
RM 009-6	8,92 ± 0,12
RM 009-11	16,66 ± 0,05
RM 009-15	8,55 ± 0,11
RM 026-12	5,21 ± 0,17
RM 022-11	17,27 ± 0,06

Le concentrazioni sono risultate tutte quantificabili (LOQ = 1,00 μg·g⁻¹), con valori relativamente confrontabili, a causa della eterogeneità del campione di partenza sul quale è stata effettuata la lisciviazione. Considerando la tipologia di analiti ricompresi nella voce generica "idrocarburi C10-C40", in cui rientrano varie sostanze insolubili o di scarsa solubilità in acqua, i dati possono essere considerati congruenti con la lisciviazione condotta con solvente acquoso, anche in relazione alla quantità più rilevante dello stesso parametro riscontrata sul campione tal quale.

6.3 Risultati dei saggi ecotossicologici

I saggi ecotossicologici definitivi sono stati condotti su tre lisciviati ottenuti da tre campioni di prova indipendenti per ciascun campione. Per ciascun lisciviato sono stati condotti, in condizioni di ripetibilità, tre saggi indipendenti per ciascun organismo utilizzato, per un totale di 27 prove per campione.

Nelle **tabelle 6.8, 6.9 e 6.10** sono riportati i risultati dei saggi ecotossicologici eseguiti da ISPRA, ARPAE ER e ARPAT su campioni di lisciviato da TMB, con gli organismi *A. fischeri*, *R. subcapitata* e *D. magna*, rispettivamente.

In linea generale i risultati dei saggi ecotossicologici hanno evidenziato una tossicità importante in tutti i campioni analizzati, ma con un certo grado di variabilità in relazione alla provenienza del campione. Ciò sottolinea come questa tipologia di rifiuti sia caratterizzata da una variabilità notevole che dipende sostanzialmente dalle caratteristiche intrinseche dei rifiuti in entrata all'impianto di trattamento, le quali a loro volta sono correlate alle modalità di gestione e di raccolta dei rifiuti urbani nell'area servita.

La variabilità delle risposte ecotossicologiche, sia tra le ripetizioni della medesima porzione che tra differenti porzioni di prova, è risultata essere piuttosto contenuta a riprova di una elevata ripetibilità della procedura.

I risultati dei saggi con il batterio *A. fischeri* hanno restituito valori di tossicità molto elevati nei campioni di prova analizzati da ISPRA, con una EC₅₀ media pari a 0,11 % per RM_008 e 0,06 % per RM_009. La variabilità dei risultati tra le 3 porzioni di prova è risultata contenuta, mentre più marcata è la differenza tra RM_008 e RM_009 (CV = 47 %). Meno tossici sono risultati i campioni analizzati da ARPAE ER e ARPAT con una EC₅₀ media pari a circa il 30 % e l'11%, rispettivamente.

Anche i saggi algali hanno restituito valori di tossicità elevata e molto simili, con una EC₅₀ media del 2,2 % nel caso delle porzioni di prova RM_008 analizzate da ISPRA e 1,9 % per le porzioni di prova del campione RM_009. Per le porzioni di prova del campione RM_026 analizzato da ARPAE il valore di EC₅₀ medio è risultato pari a 5,9 %.

Tab 6.8 - Risultati dei saggi con *Allivibrio fischeri* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di TMB (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_008-04-1	ISPRA	0,13	0,13	0,02	12,06	0,11	0,01	11,76
RM_008-04-2	ISPRA	0,14						
RM_008-04-3	ISPRA	0,11						
RM_008-11-1	ISPRA	0,13	0,10	0,03	26,46			
RM_008-11-2	ISPRA	0,09						
RM_008-11-3	ISPRA	0,08						
RM_008-15-1	ISPRA	0,13	0,11	0,02	13,48			
RM_008-15-2	ISPRA	0,11						
RM_008-15-3	ISPRA	0,10						
RM_009-02-1	ISPRA	0,06	0,06	0,01	10,19			
RM_009-02-2	ISPRA	0,06						
RM_009-02-3	ISPRA	0,05						
RM_009-07-1	ISPRA	0,04	0,05	0,006	12,37			
RM_009-07-2	ISPRA	0,05						
RM_009-07-3	ISPRA	0,05						
RM_009-14-1	ISPRA	0,07	0,07	0,006	8,66			

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_009-14-2	ISPRA	0,06						
RM_009-14-3	ISPRA	0,07						
RM_026-3_A1	ARPAE ER	31,64						
RM_026-3_A2	ARPAE ER	27,00	29,02	2,38	8,19			
RM_026-3_A3	ARPAE ER	28,43						
RM_026-9_B1	ARPAE ER	30,78						
RM_026-9_B2	ARPAE ER	27,40	30,38	2,80	9,22	30,10	0,96	3,20
RM_026-9_B3	ARPAE ER	32,96						
RM_026-11_C1	ARPAE ER	29,60						
RM_026-11_C2	ARPAE ER	31,95	30,88	1,19	3,85			
RM_026-11_C3	ARPAE ER	31,10						
RM_022-7-1	ARPAT	12,12						
RM_022-7-2	ARPAT	16,13	14,50	2,11	14,53			
RM_022-7-3	ARPAT	15,24						
RM_022-9-1	ARPAT	8,82						
RM_022-9-2	ARPAT	11,77	9,67	1,83	18,92	11,04	3,01	27,26
RM_022-9-3	ARPAT	8,42						
RM_022-13-1	ARPAT	4,65						
RM_022-13-2	ARPAT	11,39	8,97	3,75	41,80			
RM_022-13-3	ARPAT	10,86						

Tab 6.9 - Risultati dei saggi biologici con *Raphidocelis subcapitata* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di TMB (valori espressi in %). Il laboratorio di ARPAT non ha potuto eseguire i test algali a causa della colorazione del campione che non ha permesso la lettura spettrofotometrica della densità cellulare.

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC _{50-72h} media	σ	CV
RM_008-04_1	ISPRA	2,38						
RM_008-04_2	ISPRA	1,91	2,05	0,28	13,81			
RM_008-04_3	ISPRA	1,87						
RM_008-11_1	ISPRA	1,96						
RM_008-11_2	ISPRA	2,44	2,12	0,27	12,92	2,16	0,13	6,14
RM_008-11_3	ISPRA	1,97						
RM_008-15_1	ISPRA	2,32						
RM_008-15_2	ISPRA	2,18	2,31	0,13	5,42			
RM_008-15_3	ISPRA	2,43						
RM_009-2_1	ISPRA	4,37						
RM_009-2_2	ISPRA	1,18	2,25	1,83	81,35			
RM_009-2_3	ISPRA	1,21						
RM_009-07_1	ISPRA	1,38						
RM_009-07_2	ISPRA	1,27	1,29	0,09	6,70	1,87	0,52	27,53
RM_009-07_3	ISPRA	1,21						
RM_009-14_1	ISPRA	2,39						
RM_009-14_2	ISPRA	1,42	2,08	0,58	27,60			
RM_009-14_3	ISPRA	2,44						
RM_026-3_A1	ARPAE ER	6,23						
RM_026-3_A2	ARPAE ER	7,2	6,50	0,61	9,41			
RM_026-3_A3	ARPAE ER	6,07						
RM_026-9_B1	ARPAE ER	7,08						
RM_026-9_B2	ARPAE ER	5,13	6,46	1,15	17,81	5,85	1,09	18,57
RM_026-9_B3	ARPAE ER	7,16						
RM_026-11_C1	ARPAE ER	4,69						
RM_026-11_C2	ARPAE ER	4,51	4,60	0,09	1,96			
RM_026-11_C3	ARPAE ER	4,59						

Infine, per quanto riguarda il crostaceo *D. magna* le prove effettuate da ISPRA hanno restituito valori di tossicità importanti. In particolare, EC₅₀ medie di 18,8 % e 22,8 % rispettivamente per le porzioni di prova dei campioni RM_008 e RM_009. Molto meno tossici sono risultati i campioni analizzati da ARPAT (RM_022) e ARPAE (RM_026) con valori di EC₅₀ superiori all'87 %.

Occorre, tuttavia, evidenziare alcune problematiche tecniche riscontrate durante l'analisi di questo tipo di lisciviati. In particolare, una intensa colorazione delle soluzioni ottenute (**figura 6.1**) e, in alcuni casi, una eccessiva crescita di batteri esogeni nelle soluzioni test più concentrate. L'eccessiva colorazione, infatti, ha reso difficoltosa la misura della densità cellulare algale, poiché influisce sulla crescita a causa di effetti schermanti la luce e può anche interferire nella misura della bioluminescenza dei batteri nel saggio con *A. fischeri*. La crescita di batteri esogeni,

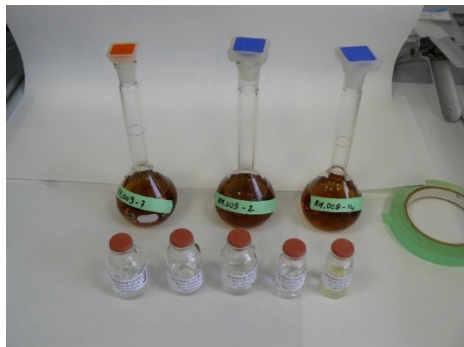
dovuta probabilmente alla presenza massiccia di sostanze nutrienti nei lisciviati, potrebbe aver interferito sia con la crescita algale che con l'attività batterica.

Tab 6.10 - Risultati dei saggi biologici con *Daphnia magna* su lisciviati ottenuti da campioni di TMB (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	Max Inibizione	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_008-4_1	ISPRA	19,3	100						
RM_008-4_2	ISPRA	24,3	100	22,5	2,8	12,3			
RM_008-4_3	ISPRA	23,8	100						
RM_008-11_1	ISPRA	27,5	100						
RM_008-11_2	ISPRA	21,2	100	23,8	3,3	13,8	18,8	7,5	39,7
RM_008-11_3	ISPRA	22,7	100						
RM_008-15_1	ISPRA	11,2	100						
RM_008-15_2	ISPRA	3,8	100	10,2	6,0	58,7			
RM_008-15_3	ISPRA	15,7	100						
RM_009-2_1	ISPRA	22,0	100						
RM_009-2_2	ISPRA	25,8	100	24,8	2,5	10,0			
RM_009-2_3	ISPRA	26,7	100						
RM_009-7_1	ISPRA	14,8	100						
RM_009-7_2	ISPRA	16,1	100	16,3	1,6	9,6	22,8	5,8	25,5
RM_009-7_3	ISPRA	17,9	100						
RM_009-14_1	ISPRA	26,2	100						
RM_009-14_2	ISPRA	28,5	100	27,4	1,2	4,2			
RM_009-14_3	ISPRA	27,5	100						
RM_022_7-1	ARPAT	86,6	-						
RM_022_7-2	ARPAT	87,9	-	87,6	0,9	1,0			
RM_022_7-3	ARPAT	88,3	-						
RM_022_9-1	ARPAT	86,8	-						
RM_022_9-2	ARPAT	84,3	-	86,6	2,3	2,6	86,8	0,8	0,9
RM_022_9-3	ARPAT	88,8	-						
RM_022_13-1	ARPAT	83,5	-						
RM_022_13-2	ARPAT	87,9	-	86,1	2,3	2,7			
RM_022_13-3	ARPAT	86,8	-						
RM_026-3_A1	ARPAE ER	>98	30,0						
RM_026-3_A2	ARPAE ER	>98	15,0	21,7 ^(*)	7,6	35,3			
RM_026-3_A3	ARPAE ER	>98	20,0						
RM_026-9_B1	ARPAE ER	>98	15,0						
RM_026-9_B2	ARPAE ER	>98	20,0	15,0 ^(*)	5,0	33,3	18,3	3,3	18,2
RM_026-9_B3	ARPAE ER	>98	10,0						
RM_026-11_C1	ARPAE ER	>98	20,0						
RM_026-11_C2	ARPAE ER	>98	20,0	18,3 ^(*)	2,9	15,7			
RM_026-11_C3	ARPAE ER	>98	15,0						

^(*) media degli effetti massimi, in quanto EC50 > 98 %

Fig 6.1 – Lisciviato ottenuto da campioni di rifiuto provenienti da un impianto di TMB; è possibile notare l'intensa colorazione del lisciviato ottenuto dopo le operazioni di centrifugazione e filtrazione.



La scala di sensibilità degli organismi impiegati nei confronti dei campioni saggiati è risultata la seguente:

A. fischeri >>>*R. subcapitata* >>*D. magna*

Considerando i dati derivati dalle analisi chimiche effettuate in triplicato sui lisciviati del campione di prova RM_009, come per i campioni di prova car-fluff, è plausibile che alcune specie metalliche (soprattutto Zn, Cd, Cu e Fe) possano aver contribuito alla tossicità osservata, in particolare nei saggi con *R. subcapitata*. Ad esempio, la concentrazione media di Zn del lisciviato ($2,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), in base ai dati derivati da circuiti di interconfronto organizzati da ISPRA, risulta molto superiore ai valori medi di tossicità della sostanza pura (EC_{50}) misurati per questo metallo, pari a $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ISPRA-IC, 2015).

7 Risultati delle determinazioni su campioni di ceneri e scorie da incenerimento di rifiuti urbani (bottom-ash)

Nella **tabella 7.1** sono elencati i campioni di bottom-ash su cui sono state eseguite le determinazioni analitiche, con l'indicazione della provenienza, del laboratorio che ha eseguito le analisi e del tipo di determinazioni effettuate.

Tab 7.1 – Elenco dei campioni di bottom-ash analizzati, con indicazione della provenienza e del laboratorio che ha effettuato le determinazioni (EcX = saggi ecotossicologici; SC = analisi chimica di su matrice solida; LC = analisi chimica su lisciviato; (A & C⁺) = anioni e cationi su lisciviato).

ID_Campione	Localizzazione Impianto di provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia di Analisi
HP14_017	Campania	ARPA Lombardia	RM_017-1	(SC)
			RM_017-5	(SC)
			RM_017-9	(SC)
			RM_017-13	(SC)
			RM_017-21	(SC)
		ARPAE Emilia-Romagna	RM_017-7	(EcX) (A & C ⁺)
			RM_017-19	(EcX) (A & C ⁺)
ISPR	RM_017-25	(EcX) (A & C ⁺)		
HP14_021	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	RM_017-18	(LC)
			RM_021-2	(SC)
			RM_021-6	(SC)
			RM_021-11	(SC)
			RM_021-17	(SC)
		ARPA Toscana	RM_021-23	(SC)
			RM_021-10	(A & C ⁺)
			RM_021-1	(A & C ⁺)
		ISPR	RM_021-4	(A & C ⁺)
			RM_021-7	(A & C ⁺)
			RM_021-13	(EcX) (A & C ⁺)
RM_021-16	(EcX) (A & C ⁺)			
HP14_021	ISPR	RM_021-19	(EcX) (A & C ⁺)	
HP14_023	Piemonte	ARPA Lombardia	RM_021-31	(LC)
			RM_023-1	(SC)
			RM_023-4	(SC)
			RM_023-11	(SC)
			RM_023-13	(SC)
		ISPR	RM_023-8	(SC)
			RM_023-2	(EcX) (A & C ⁺)
			RM_023-7	(EcX) (A & C ⁺)
			RM_023-15	(EcX) (A & C ⁺)
			RM_023-14	(LC)
RM_023-9	(LC)			
RM_023-10	(LC)			
RM_023-12	(LC)			
HP14_025	Piemonte	ARPA Lombardia	RM_025-1	(SC)

ID_Campione	Localizzazione Impianto di provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia di Analisi
			RM_025-5	(SC)
			RM_025-13	(SC)
			RM_025-16	(SC)
			RM_025-20	(SC)
		ISPRA	RM_025-8	(EcX) (LC) (A·&C ⁺)
			RM_025-19	(EcX) (LC) (A·&C ⁺)
			RM_025-28	(EcX) (LC) (A·&C ⁺)
			RM_025-31	(LC)

Le fasi di campionamento e pretrattamento del campione sono state eseguite dal laboratorio di riferimento del gestore, il quale ha provveduto ad inviare i campioni al laboratorio di ISPRA già ridotti a una granulometria < 4 mm. I campioni sono stati successivamente sottoposti ad omogeneizzazione, quartatura manuale e suddivisione in singoli campioni di prova di circa 100 g ciascuno. ISPRA ha poi provveduto ad inviare le porzioni di prova ai laboratori delle Agenzie regionali di Lombardia, Emilia-Romagna e Toscana.

Come descritto al Capitolo 3, per uno degli impianti individuati sono stati analizzati due campioni distinti provenienti dal medesimo lotto di campionamento, ma la cui preparativa è stata eseguita sia da ISPRA (HP14_025) che dal laboratorio del gestore (HP14_023). Per i campioni inviati al laboratorio di ISPRA, sottoposti a preventiva setacciatura con vaglio a 4 mm, non è stato necessario procedere ad ulteriore riduzione granulometrica, poiché la frazione superiore a 4 mm risultava < 5 % in peso. Dopo la fase di setacciatura si è proceduto ad una fase di omogeneizzazione e quartatura, con la produzione di singole aliquote di circa 100 g, conservate in contenitori di PE da 100 mL a 4 ± 2 °C.

Le prove di lisciviazione sono state condotte in conformità al punto 5 della norma UNI EN 12457-2.

7.1 Determinazione dei contaminanti nel rifiuto tal quale

Le analisi di caratterizzazione in matrice solida dei campioni di bottom-ash sono state eseguite dal laboratorio di ARPA Lombardia (Sezione di Brescia) che vanta un'esperienza specifica pluriennale su questa tipologia di rifiuti.

In **tabella 7.2** sono riportati i risultati delle determinazioni analitiche.

Tab 7.2 – Risultati delle determinazioni analitiche effettuate sui campioni di bottom-ash (mg·kg⁻¹).

Parametro	HP14_023	HP14_025	HP14_017	HP14_021
Residuo secco a 105°C (%)	98,9	98,2	99,6	98,5
Residuo secco a 550°C (%)	96,5	96,6	98,6	95,8
Al	38649	29892	44521	33862
Ba	830	954	741	2719
Cd	3,9	6,4	9,1	4,6

Parametro	HP14_023	HP14_025	HP14_017	HP14_021
Cr Tot	262	194	212	535
Cr VI	0,2	0,2	0,2	0,3
Fe	54954	45707	55208	87111
Mn	545	703	563	667
Hg	<0,1	<0,1	<0,10	0,1
Ni	176	111	130	197
Pb	1095	415	1805	1166
Cu	3019	2379	8241	4842
Sn	67	31	149	163
Tl	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
V	26	26	25	31
Zn	2779	2779	4784	3088
As	5,2	5,1	6,6	15
Sb	58	70	70	87
Se	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
Benzene	<0,01	<0,01	<0,01	n.d.
Etil Benzene	<0,01	<0,01	<0,01	n.d.
Toluene	<0,01	<0,01	<0,01	n.d.
m+p-Xilene	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.
o-Xilene	< 0,01	< 0,01	<0,01	n.d.
Stirene	<0,01	<0,01	<0,01	n.d.
Idrocarburi C10-C40	<20	<20	<0,20	64
Acenafte	<0,046	<0,05	<0,049	0,06
Antracene	<0,046	<0,05	<0,049	0,27
Benzo(a)antracene	<0,046	<0,05	<0,049	0,33
Benzo(a)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	0,11
Benzo(e)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	0,08
Benzo(b)fluorantene + Benzo(j)fluorantene	<0,092	<0,1	<0,049	0,05
Benzo(k)fluorantene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Benzo(ghi)perilene	<0,046	<0,05	<0,049	0,06
Crisene	<0,046	<0,05	<0,049	0,15
Dibenzo(ah)antracene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Dibenzo(ae)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Dibenzo(ah)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Dibenzo(ai)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Dibenzo(al)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Fenantrene	<0,046	<0,05	<0,049	1,4
Fluorantene	<0,046	<0,05	<0,049	0,68
Fluorene	<0,046	<0,05	<0,049	0,33
2,3-Benzofluorene	<0,046	<0,05	<0,049	0,13
Indeno(1,2,3-cd)pirene	<0,046	<0,05	<0,049	0,06
Naftalene	<0,046	<0,05	<0,049	0,25
2-Metilnaftalene	<0,046	<0,05	<0,049	0,08
Perilene	<0,046	<0,05	<0,049	<0,049
Pirene	<0,046	<0,05	<0,049	0,71
Σ IPA	0,6	0,6	0,6	5,1

Parametro	HP14_023	HP14_025	HP14_017	HP14_021
PCB 28	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 52	0,00116	0,00161	0,00159	0,00039
PCB 77	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 81	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 95	0,00097	0,00181	0,00179	0,00039
PCB 99	0,00058	0,001	0,0079	<0,00019
PCB 101	0,00136	0,00261	0,00218	0,00039
PCB 105	0,00019	0,0006	0,0004	<0,00019
PCB 110	0,00116	0,00241	0,000179	0,00039
PCB 114	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 118	0,00078	0,00161	0,00119	0,00019
PCB 123	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 126	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 128	<0,00019	0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 138	0,00078	0,00121	0,00079	0,00019
PCB 146	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 149	0,00058	0,0008	0,0006	0,00019
PCB 151	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 153	0,00058	0,0008	0,0006	<0,00019
PCB 156	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 157	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 167	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 169	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 170	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 177	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 180	0,00039	0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 183	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 187	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 189	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 194	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 196	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 203	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,00019
PCB 209	<0,00019	<0,0002	<0,0002	0,00271
PCB Totali	0,01062	0,01696	0,01411	0,00722
HCB	<0,00019	0,0004	<0,0002	<0,00019

La concentrazione dei contaminanti organici è risultata relativamente omogenea e spesso inferiore al LOQ. Per quanto riguarda i metalli le maggiori presenze si hanno per Al e Fe nell'ordine delle decine di g·kg⁻¹, mentre Cu, Zn e Pb si ritrovano in quantità variabili da 0,4 a 8 g·kg⁻¹.

7.2 Determinazione effettuate sui lisciviati

Nella **tabella 7.3** sono riportati i risultati delle determinazioni effettuate sui lisciviati al termine delle operazioni di filtrazione.

Tab 7.3- Determinazioni di pH, temperatura e conducibilità e volume dei lisciviati prodotti dai campioni di prova di bottom-ash espressi come valori medi su tre prove.

Campione di prova	Laboratorio	Volume lisciviato mL	Conducibilità $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH
RM_025-8	ISPRA	800	9200	12,4
RM_025-19	ISPRA	800	9230	12,4
RM_025-28	ISPRA	800	9083	12,4
RM_023-2	ISPRA	800	8856	12,4
RM_023-7	ISPRA	800	8570	12,4
RM_023-15	ISPRA	800	8543	12,4
RM_021-10	ARPA Toscana	550	5600	12,6
RM_021-1	ARPA Toscana	550	6000	12,6
RM_021-4	ARPA Toscana	550	6100	12,6
RM_021-7	ARPA Toscana	550	5000	12,5
RM_021-13	ARPA Toscana	550	6000	12,3
RM_021-16	ARPA Toscana	550	5400	12,3
RM_021-19	ARPA Toscana	550	5800	12,3
HP14_017-7	ARPAE Emilia-Romagna	930	6494	12,4
HP14_017-19	ARPAE Emilia-Romagna	920	6310	12,4
HP14_017-25	ARPAE Emilia-Romagna	890	6000	12,4

La determinazione del contenuto di anioni e cationi (**tabella 7.4**) e i saggi ecotossicologici sono stati eseguiti sulle medesime aliquote entro 72 h dal termine della filtrazione. La conducibilità e il pH sono stati misurati in condizioni di ripetibilità) e si sono rese necessarie anche per avere un'indicazione sulle concentrazioni degli analiti e verificarne la compatibilità con la tipologia di colonna cromatografica utilizzata per l'esecuzione delle prove.

Tab 7.4 - Risultati delle determinazioni di anioni e cationi nei lisciviati ottenuti da campioni di prova di bottom-ash ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Campione di prova	Laboratorio	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻
RM_025-8	ISPRA	432	n.d.	121	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_025-19	ISPRA	440	n.d.	120	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_025-28	ISPRA	431	n.d.	112	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_023-2	ISPRA	60	n.d.	111	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_023-7	ISPRA	53	n.d.	88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_023-15	ISPRA	60	n.d.	99	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_017-7	ARPAE ER	205	6,3	88	136	47	<1	741	n.d.	n.d.
RM_017-19	ARPAE ER	201	5,5	78	129	44	<1	708	n.d.	n.d.
RM_017-25	ARPAE ER	200	7,4	87	124	42	<1	668	n.d.	n.d.
RM_021-10	ARPAT	300	<1,0	5,7	140	51	<0,5	790	n.d.	0,6
RM_021-1	ARPAT	340	<1,0	8,8	160	73	<0,5	890	n.d.	1,8
RM_021-4	ARPAT	340	<1,0	7,6	160	54	<0,5	900	n.d.	1,9
RM_021-7	ARPAT	290	<1,0	5,0	140	47	<0,5	520	n.d.	1,6

Nelle **tabelle 7.5 e 7.6** sono riportati i risultati delle analisi chimiche sugli IPA e sui metalli ed elementi in tracce, rispettivamente.

Tab 7.5 - Risultati delle analisi degli IPA sui lisciviati ottenuti da campioni di prova di bottom-ash ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Campione	RM_023-09	RM_023-10	RM_023-12	RM_025-31	RM_021-31	RM_017-18
Naftalene	0,02	0,033	0,02	0,015	0,050	0,013
Acenaftene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	<0,002
Fenantrene	0,009	0,006	0,003	0,006	0,008	<0,002
Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Crisene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(b)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(k)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Dibenzo(a,h)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(g,h,i)Perilene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Indeno(1,2,3,c,d)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Σ IPA	0,028	0,039	0,023	0,021	0,061	0,013

Tab 7.6 - Risultati dei metalli ed elementi in tracce su lisciviati ottenuti da campioni di bottom ash (in grassetto i valori non conformi ai limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti non-pericolosi; in rosso quelli superiori anche ai limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti pericolosi).

Campione di prova	Al	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Hg
	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$											$\mu\cdot\text{L}^{-1}$
RM_023-9	<0,100	0,993	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	1,790	0,663	<0,1	<0,005	0,368	<0,5
RM_023-10	<0,100	0,874	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	3,564	0,719	<0,1	<0,005	0,405	<0,5
RM_023-12	<0,100	0,966	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	2,933	0,703	<0,1	<0,005	0,386	<0,5
media	<0,100	0,944	<0,01	<0,02	<0,02	0,005	2,762	0,695	<0,1	<0,005	0,386	<0,5
RM_025-31	<0,100	1,008	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	4,229	0,659	<0,1	<0,005	0,445	<0,5
RM_021-31	2,081	5,168	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	0,306	0,288	<0,1	<0,005	0,973	<0,5
RM_017-18	<0,100	4,892	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	5,959	0,726	<0,1	<0,005	0,298	<0,5

In coerenza con la scarsa presenza degli IPA nei rifiuti tal quali (**tabella 7.2**), gli unici congeneri rilevati nei lisciviati sono risultati quelli a basso peso molecolare come il fenantrene e il naftalene, più idrosolubili; gli altri composti sono risultati inferiori al limite di quantificazione.

Analogamente a quanto descritto per le altre tipologie di rifiuti, la comparazione con i limiti di riferimento previsti per l'accettabilità in discarica dei rifiuti pericolosi e non-pericolosi (D.lgs. 121/2020, All. 4, tabella 5) individua nel Pb il contaminante più critico. Tutte le aliquote del campione RM_023 e il campione di prova RM_025-31, infatti, superano il limite di concentrazione previsto per lo smaltimento in discarica per rifiuti non-pericolosi; nel campione di prova RM_017-18 la concentrazione di Pb supera anche i limiti per lo smaltimento in discarica di rifiuti pericolosi. Altri metalli

particolarmente tossici soprattutto per l'ambiente acquatico, come Zn e Cu si ritrovano nel lisciviato in concentrazioni inferiori a 1 mg L^{-1} , in relazione al differente grado di solubilità.

In **tabella 7.7** sono riportati i risultati della determinazione degli idrocarburi totali nei campioni di lisciviato.

Tab 7.7. Concentrazione degli idrocarburi nei lisciviati da bottom-ash.

Campione	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
RM_023-9	< LOQ
RM_023-10	< LOQ
RM_023-12	$1,16 \pm 0,77$
RM_023-31	< LOQ
RM_025-31	< LOQ
RM_017-18	1,32

Le concentrazioni sono risultate al di sotto o prossime al LOQ del metodo, quantificabile in $1,00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Solo il campione di prova denominato RM0_023-12 ha mostrato una concentrazione leggermente superiore, comunque in linea con gli altri valori relativamente alla stessa tipologia. Quindi, si evidenzia una uniformità generale nella presenza di idrocarburi in questa categoria di campioni.

7.3 Saggi ecotossicologici

Sono stati condotti saggi ecotossicologici su tre lisciviati ottenuti da altrettanti campioni di prova indipendenti per ciascun campione analizzato. Per ciascun campione di prova sono stati effettuati (in condizioni di ripetibilità), tre saggi indipendenti per ciascun organismo, per un totale di 27 prove per campione.

Nelle **tabelle 7.8 - 7.10** sono riportati i risultati dei saggi eseguiti da ISPRA, ARPAE ER e ARPAT sui lisciviati di BA con gli organismi *A. fischeri*, *R. subcapitata* e *D. magna*, rispettivamente.

Le analisi ecotossicologiche sono state precedute da una fase preliminare volta a definire la procedura ottimale in termini di diluizioni per la preparazione del campione per il test definitivo. In particolare, per questa categoria di rifiuti la criticità principale ha riguardato il pH estremo del lisciviati, mediamente intorno a 12, ampiamente superiore al range di compatibilità biologica per gli organismi test. Sono state, quindi, condotte una serie di prove per verificare il comportamento del lisciviato a seguito di correzione del pH per aggiunta di HCl 1M. La procedura è risultata complessa e poco vantaggiosa, a causa di una scarsa stabilità del campione dovuta a fenomeni di precipitazione, flocculazione e formazione di patine superficiali. Pertanto, i test definitivi sono stati condotti semplicemente diluendo i lisciviati con i vari mezzi di coltura e verificando di volta in volta gli effetti tampone delle soluzioni test.

In generale la tossicità dei lisciviati per gli organismi è risultata importante anche se non è stato possibile discriminare il contributo dovuto al solo effetto del pH.

I laboratori di ARPAT hanno invece eseguito i saggi su aliquote di lisciviato con pH corretto, registrando degli effetti tossici decisamente inferiori. Infatti, l' EC_{50} medio per i lisciviati con pH non corretto è risultato del 2,3 % per *A. fischeri* e intorno al 3 % per *R. subcapitata* e per *D. magna*, mentre i lisciviati con pH corretto hanno fatto registrare delle EC_{50} medie comprese tra il 29 % (*A. fischeri*) e il 50 % (*D. magna*).

Poiché dalle analisi chimiche si evince una scarsissima presenza di contaminanti organici nei lisciviati, è ragionevole ipotizzare che la tossicità registrata sia imputabile soprattutto alla presenza di metalli pesanti e al pH molto basico del lisciviato.

Tab 7.8 - Risultati dei saggi biologici con *Alivivbrio fischeri* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di bottom-ash (%).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_025-8_1	ISPRA	2,3						
RM_025-8_2	ISPRA	2,9	2,9	0,5	18,9			
RM_025-8_3	ISPRA	3,4						
RM_025-19_1	ISPRA	2,0						
RM_025-19_2	ISPRA	2,4	2,4	0,4	17,8	3,0	0,7	22,1
RM_025-19_3	ISPRA	2,9						
RM_025-28_1	ISPRA	3,5						
RM_025-28_2	ISPRA	3,6	3,7	0,3	8,8			
RM_025-28_3	ISPRA	4,1						
RM_023-2_1	ISPRA	2,8						
RM_023-2_2	ISPRA	3,1	2,9	0,2	5,3			
RM_023-2_3	ISPRA	2,9						
RM_023-7_1	ISPRA	3,1						
RM_023-7_2	ISPRA	3,3	3,3	0,3	8,7	3,0	0,3	9,2
RM_023-7_3	ISPRA	3,6						
RM_023-15_1	ISPRA	2,6						
RM_023-15_2	ISPRA	2,8	2,8	0,2	8,0			
RM_023-15_3	ISPRA	3,0						
HP14_017-7-1	ARPAE ER	0,9						
HP14_017-7-2	ARPAE ER	1,0	1,0	0,1	6,7			
HP14_017-7-3	ARPAE ER	1,0						
HP14_017-19-1	ARPAE ER	0,7						
HP14_017-19-2	ARPAE ER	0,8	0,7	0,1	7,7	0,9	0,1	13,9
HP14_017-19-3	ARPAE ER	0,7						
HP14_017-25-1	ARPAE ER	0,8						
HP14_017-25-2	ARPAE ER	0,9	0,9	0,2	17,0			
HP14_017-25-3	ARPAE ER	1,1						
RM_021_13-1*	ARPAT	47,0						
RM_021_13-2*	ARPAT	36,7	47,0	10,4	22,0			
RM_021_13-3*	ARPAT	57,4						
RM_021_16-1*	ARPAT	37,4						
RM_021_16-2*	ARPAT	30,5	37,6	7,2	19,2	36,1	11,8	32,7
RM_021_16-3*	ARPAT	44,9						
RM_021_19-1*	ARPAT	17,7						
RM_021_19-2*	ARPAT	18,4	23,6	9,6	40,6			
RM_021_19-3*	ARPAT	34,7						

* pH corretto con HCl 2M, passando da un valore medio di 12,8 a 8,3 dopo l'aggiunta dell'acido.

Complessivamente questa tipologia di rifiuto è risultata caratterizzata soprattutto dalla presenza di sostanze inorganiche (metalli e metalloidi) e da un pH fortemente basico. La tossicità osservata nei confronti degli organismi acquatici può essere ragionevolmente ricondotta a questi due fattori. In particolare, le concentrazioni nei lisciviati di Cu, Pb e Zn potrebbero essere stati i maggiori responsabili delle risposte biologiche registrate su lisciviati dopo la correzione del pH.

Tab 7.9 - Risultati dei saggi con *Raphidocelis subcapitata* su lisciviati ottenuti da campioni di bottom-ash (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC50	EC50 media	σ	CV	EC50 media	σ	CV
RM_025-8_1	ISPRA	0,66						
RM_025-8_2	ISPRA	0,72	0,72	0,06	8,33			
RM_025-8_3	ISPRA	0,78						
RM_025-19_1	ISPRA	0,94						
RM_025-19_2	ISPRA	0,97	0,96	0,02	1,80	0,89	0,14	16,22
RM_025-19_3	ISPRA	0,97						
RM_025-28_1	ISPRA	0,57						
RM_025-28_2	ISPRA	1,14	0,98	0,35	36,29			
RM_025-28_3	ISPRA	1,22						
RM_023-2_1	ISPRA	0,82						
RM_023-2_2	ISPRA	0,77	0,75	0,09	11,70			
RM_023-2_3	ISPRA	0,65						
RM_023-7_1	ISPRA	0,88						
RM_023-7_2	ISPRA	0,92	0,76	0,24	32,01	0,81	0,10	12,15
RM_023-7_3	ISPRA	0,48						
RM_023-15_1	ISPRA	1,22						
RM_023-15_2	ISPRA	1,07	0,92	0,39	42,37			
RM_023-15_3	ISPRA	0,48						
RM_017-7-1	ARPAE ER	4,67						
RM_017-7-2	ARPAE ER	5,98	6,26	1,75	27,98			
RM_017-7-3	ARPAE ER	8,14						
RM_017-19-1	ARPAE ER	7,05						
RM_017-19-2	ARPAE ER	9,37	7,96	1,24	15,59	7,71	1,34	17,42
RM_017-19-3	ARPAE ER	7,45						
RM_017-25-1	ARPAE ER	6,30						
RM_017-25-2	ARPAE ER	11,27	8,92	2,50	27,99			
RM_017-25-3	ARPAE ER	9,18						
RM_021_13-1*	ARPAT	27,05						
RM_021_13-2*	ARPAT	28,37	32,99	9,17	27,81			
RM_021_13-3*	ARPAT	43,56						
RM_021_16-1*	ARPAT	26,36						
RM_021_16-2*	ARPAT	26,64	26,06	0,78	3,00	28,75	3,72	12,94
RM_021_16-3*	ARPAT	25,17						
RM_021_19-1*	ARPAT	23,52						
RM_021_19-2*	ARPAT	22,05	27,19	7,67	28,19			
RM_021_19-3*	ARPAT	36,00						

* pH corretto con HCl 2M, passando da un valore medio di 12,8 a 8,33 dopo l'aggiunta dell'acido.

Tab 7.10 - Risultati dei saggi con *Daphnia magna* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di bottom-ash (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_025-8_1	ISPRA	3,3						
RM_025-8_2	ISPRA	3,5	3,3	0,3	7,7			
RM_025-8_3	ISPRA	3,0						
RM_025-19_1	ISPRA	2,1						
RM_025-19_2	ISPRA	2,1	2,5	0,7	27,7	3,0	0,4	14,7
RM_025-19_3	ISPRA	3,3						
RM_025-28_1	ISPRA	3,3						
RM_025-28_2	ISPRA	3,2	3,3	0,1	1,8			
RM_025-28_3	ISPRA	3,3						
RM_023-2_1	ISPRA	5,0						
RM_023-2_2	ISPRA	5,3	4,5	1,2	26,7			
RM_023-2_3	ISPRA	3,1						
RM_023-7_1	ISPRA	6,3						
RM_023-7_2	ISPRA	6,1	5,8	0,8	13,1	5,0	0,7	13,8
RM_023-7_3	ISPRA	4,9						
RM_023-15_1	ISPRA	5,1						
RM_023-15_2	ISPRA	3,5	4,7	1,1	23,2			
RM_023-15_3	ISPRA	5,6						
RM_017-7-1	ARPAE ER	2,0						
RM_017-7-2	ARPAE ER	2,0	2,0	0,1	3,4			
RM_017-7-3	ARPAE ER	2,1						
RM_017-19-1	ARPAE ER	2,0						
RM_017-19-2	ARPAE ER	2,0	2,0	0,0	0,0	2,1	0,1	4,1
RM_017-19-3	ARPAE ER	2,0						
RM_017-25-1	ARPAE ER	2,2						
RM_017-25-2	ARPAE ER	2,1	2,2	0,1	3,5			
RM_017-25-3	ARPAE ER	2,1						
RM_021_13-1*	ARPAT	53,0						
RM_021_13-2*	ARPAT	49,2	50,5	2,2	4,3			
RM_021_13-3*	ARPAT	49,2						
RM_021_16-1*	ARPAT	50,1						
RM_021_16-2*	ARPAT	50,8	50,3	0,5	0,9	50,0	0,7	1,4
RM_021_16-3*	ARPAT	49,9						
RM_021_19-1*	ARPAT	50,4						
RM_021_19-2*	ARPAT	47,8	49,1	1,3	2,6			
RM_021_19-3*	ARPAT	49,2						

* pH corretto con HCl 2M, passando da un valore medio di 12,8 a 8,33 dopo l'aggiunta dell'acido.

8 Risultati delle determinazioni in campioni di fly-ash

Nella **tabella 8.1** sono elencati i campioni di fly-ash su cui sono state eseguite le determinazioni analitiche, con l'indicazione sulla localizzazione dell'impianto provenienza, del laboratorio che ha eseguito le analisi e del tipo di determinazioni effettuate.

Tab 8.1 – Elenco dei campioni di fly-ash analizzati, con indicazione della provenienza e del laboratorio che ha effettuato le determinazioni (EcX = saggi ecotossicologici; SC = analisi chimica di su matrice solida; LC = analisi chimica su lisciviato; A & C⁺ = anioni e cationi su lisciviato).

ID_Campione	Localizzazione Impianto di provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia di Analisi
HP14_020	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	RM_020-1	(SC)
			RM_020-4	(SC)
			RM_020-8	(SC)
			RM_020-16	(SC)
			RM_020-25	(SC)
		ISPRA	RM_020-05	(EcX) (A&C ⁺)
			RM_020-14	(EcX) (A&C ⁺)
			RM_020-26	(EcX) (A&C ⁺)
			RM_020-20	(LC)
			RM_020-28	(LC)
HP14_024	Piemonte	ARPA Lombardia	RM_024-2	(SC)
			RM_024-5	(SC)
			RM_024-9	(SC)
			RM_024-12	(SC)
			RM_024-15	(SC)
		ARPA Toscana	RM_024_10	(A&C ⁺)
			RM_024_1	(A&C ⁺)
			RM_024_4	(A&C ⁺)
			RM_024_6	(A&C ⁺)
			RM_024_13	(EcX) (A&C ⁺)
ISPRA	RM_024_16	(EcX) (A&C ⁺)		
	RM_024_19	(EcX) (A&C ⁺)		
	RM_024-11	(LC)		
HP14_028	Piemonte	ARPA Lombardia	RM_028-1	(SC)
			RM_028-4	(SC)
			RM_028-8	(SC)
			RM_028-12	(SC)
		ISPRA	RM_028-18	(SC)
HP14_031	Emilia-Romagna	ARPA Lombardia	RM_031-3	(SC)
			RM_031-6	(SC)
			RM_031-9	(SC)
			RM_031-12	(SC)
			RM_031-15	(SC)
		ARPAE Emilia-Romagna	RM_031-5	(EcX) (A&C ⁺)

ID_Campione	Localizzazione Impianto di provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia di Analisi
			RM_031-14	(EcX) (A & C ⁺)
			RM_031-20	(EcX) (A & C ⁺)
		ISPRA	RM_031-10	(EcX) (LC) (A & C ⁺)
			RM_031-16	(EcX) (LC) (A & C ⁺)
			RM_031-24	(EcX) (LC) (A & C ⁺)
			RM_031-22	(LC)

Le fasi di campionamento e pretrattamento dei campioni sono state effettuate dal laboratorio di riferimento del gestore dell'impianto il quale ha provveduto ad inviare i campioni al laboratorio di ISPRA già ridotti ad una granulometria < 4 mm.

I campioni sono stati successivamente sottoposti ad omogeneizzazione, quartatura manuale e suddivisione in singoli campioni di prova di circa 100 g; ISPRA ha poi provveduto ad inviare le porzioni di prova ai laboratori delle Agenzie regionali di Lombardia, Emilia-Romagna e Toscana.

8.1 Determinazione dei contaminanti nel rifiuto tal quale

Le analisi di caratterizzazione della matrice solida dei campioni di fly-ash sono state eseguite dal laboratorio di ARPA Lombardia (Sezione di Brescia): i risultati sono riportati nella **tabella 8.2**. In particolare, per ciò che concerne i solventi volatili (BTEX) non è stato possibile ottenere una determinazione quantitativa a causa del forte adsorbimento degli standard interni sulla matrice (polvere finemente suddivisa con valori probabilmente molto alti di superficie totale). In ogni caso, in linea generale, l'analisi mediante GC/MS non ha evidenziato la presenza degli stessi al di sopra di 1 mg·kg⁻¹ per ciascuno dei contaminanti considerati.

Tab 8.2 – Risultati delle determinazioni analitiche effettuate sui campioni di prova di fly-ash (mg·kg⁻¹).

Parametro	HP14_020	HP14_031	HP14_028	HP14_024
Al	25353	3609	24079	31673
Ba	289	173	716	732
Cd	66	25	53	191
Crtot	494	37	259	206
CrVI	48	<0,1	14	4,6
Fe	34641	2209	9349	15826
Mn	542	85	397	545
Hg	0,41	0,95	4,8	0,35
Ni	91	72	38	106
Pb	1211	393	1119	2414
Cu	575	141	542	757
Sn	471	124	256	508
Tl	0,1	0,22	0,49	0,75
V	21	<10	25	23
Zn	16250	2947	5415	17397

Parametro	HP14_020	HP14_031	HP14_028	HP14_024
As	20	4,3	13	41
Sb	598	135	501	1032
Se	20	<2,5	4,8	6,5
Benzene	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.
Etilbenzene	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.
Toluene	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.
p-xilene+m-xilene	<0,02	n.d.	n.d.	n.d.
o-Xilene	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.
Stirene	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.
C10-C40	52	23	<20	<20
Acenaftene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Acenaftilene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Antracene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Benzo(a)antracene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Benzo(a)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Benzo(e)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Benzo(b+j)fluorantene	<0,098	0,097	<0,1	<0,091
Benzo(k)fluorantene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Benzo(ghi)perilene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Crisene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Dibenzo(a,h)antracene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Dibenzo(a,e)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Dibenzo(a,h)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Dibenzo(a,i)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Dibenzo(a,l)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Fenantrene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Fluorantene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Fluorene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
2,3-Benzofluorene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Indeno(1,2,3-cd)pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Naftalene	<0,049	0,11	0,07	<0,045
2-Metilnaftalene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Perilene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Pirene	<0,049	<0,048	<0,05	<0,045
Σ policiclici aromatici	0,6	0,7	0,7	0,6
PCB28	0,00038	0,0008	0,0002	0,0004
PCB52	0,00401	0,001	0,0048	0,00516
PCB77	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB81	<0,00019	0,0008	<0,0002	<0,0002
PCB95	0,00363	0,0008	0,0046	0,00496
PCB99	0,00134	<0,0002	0,0018	0,00179
PCB101	0,00324	0,0008	0,0048	0,00496
PCB105	0,00038	0,0004	0,0002	0,0006
PCB110	0,00286	0,0008	0,0036	0,00397
PCB114	<0,00019	0,0004	<0,0002	<0,0002
PCB118	0,00172	0,0006	0,0008	0,00218
PCB123	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002

Parametro	HP14_020	HP14_031	HP14_028	HP14_024
PCB126	<0,00019	0,0004	<0,0002	<0,0002
PCB128	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB138	0,00076	0,0004	0,0012	0,00099
PCB146	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB149	0,00095	0,0004	0,0014	0,00119
PCB151	0,00019	<0,0002	0,0002	<0,0002
PCB153	0,00057	<0,0002	0,001	0,00099
PCB156	<0,00019	0,0004	<0,0002	<0,0002
PCB157	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB167	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB169	<0,00019	0,0006	<0,0002	<0,0002
PCB170	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB177	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB180	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB183	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB187	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB189	<0,00019	0,0008	<0,0002	<0,0002
PCB194	<0,00019	0,0004	<0,0002	<0,0002
PCB196	<0,00019	0,0004	<0,0002	<0,0002
PCB203	<0,00019	<0,0002	<0,0002	<0,0002
PCB209	<0,00019	0,00219	<0,0002	<0,0002
Σ PCB	0,02204	0,01434	0,0267	0,02958
HCB	0,002	0,07	0,002	0,0006

Per quanto riguarda la concentrazione dei contaminanti organici, la composizione dei quattro campioni è risultata in generale confrontabile, data la loro presenza inferiore al limite di quantificazione o prossima ad esso. Solo alcuni congeneri di PCB sono stati misurati in concentrazioni variabili tra il LOQ e un ordine di grandezza superiore, con particolare riferimento ai congeneri a basso-medio grado di clorosostituzione. Sempre presente è risultato l'esaclorobenzene, anch'esso in concentrazioni simili e relativamente basse.

Per quanto riguarda gli elementi metallici, invece, il contenuto è risultato piuttosto variabile e disomogeneo. In particolare, Fe, Al e Zn hanno raggiunto le decine di $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, il Pb l'ordine dei $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, mentre Cu, Mn, Sn sono stati misurati in concentrazioni leggermente minori e variabili tra i campioni; da notare anche la concentrazione media di Cd pari a $84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ che assume il valore massimo nel campione di prova HP14_024 ($191 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), così come di Ni, con un tenore medio di $77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e il suo massimo sempre in HP14_024 ($106 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

8.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati

Sui campioni di lisciviato derivati dalle medesime aliquote utilizzate per l'esecuzione dei saggi ecotossicologici sono stati determinati la conducibilità, per avere un'indicazione sulle concentrazioni degli analiti disciolti ed il pH per verificarne la compatibilità con la tipologia di colonna cromatografica utilizzata per l'esecuzione

delle prove. La conducibilità in particolare è stata determinata prima dell'avvio dei saggi ecotossicologici sulle tre aliquote, in condizioni di ripetibilità (tre misure indipendenti per ciascun lisciviato).

Nella **tabella 8.3** sono riportati i risultati delle determinazioni effettuate sui lisciviati al termine delle operazioni di filtrazione.

Tab 8.3 – Risultati delle determinazioni di pH, temperatura, conducibilità (espressi come valori medi su tre prove), con indicazione del volume dei lisciviati prodotti dai campioni di prova di fly-ash.

Campione di prova	Laboratorio	Volume lisciviato (mL)	Conducibilità (mS·cm ⁻¹)	pH
RM_020-5	ISPRA	400	24,2	11,2
RM_020-14	ISPRA	400	23,9	11,2
RM_020-26	ISPRA	350	23,9	11,2
RM_031-10	ISPRA	370	43,6	12,4
RM_031-16	ISPRA	370	43,5	12,4
RM_031-24	ISPRA	370	43,5	12,4
RM_031-5	ARPAE Emilia-Romagna	890	43,8	12,6
RM_031-14	ARPAE Emilia-Romagna	890	44,3	12,7
RM_031-20	ARPAE Emilia-Romagna	880	43,5	12,7
RM_024_10	ARPA Toscana	550	30,0	11,9
RM_024_1	ARPA Toscana	550	29,0	11,9
RM_024_4	ARPA Toscana	550	29,0	11,9
RM_024_6	ARPA Toscana	550	29,0	11,9
RM_024_13	ARPA Toscana	550	29,0	11,8
RM_024_16	ARPA Toscana	550	29,0	11,9
RM_024_19	ARPA Toscana	550	30,0	11,9

Nella **tabella 8.4** sono riportati i valori medi di tre repliche per ciascun campione di prova ottenuti dall'analisi degli anioni e cationi, mentre in **tabella 8.5** i risultati delle analisi chimiche degli IPA.

Tab 8.4 - Risultati delle determinazioni di anioni e cationi in lisciviati ottenuti da campioni di fly-ash (valori espressi in mg·L⁻¹).

Campione di prova	Laboratorio	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	F ⁻
RM_020-05	ISPRA	7045	n.d.	2774	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_020-14	ISPRA	6733	n.d.	2709	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_020-26	ISPRA	6920	n.d.	2620	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_031-10	ISPRA	13562	n.d.	1722	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_031-16	ISPRA	14000	n.d.	1758	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_031-24	ISPRA	13848	n.d.	1744	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RM_031-5	ARPAE ER	13815	n.d.	2076	3668	3955	n.d.	4285	n.d.	n.d.
RM_031-14	ARPAE ER	14123	n.d.	2087	3707	4044	n.d.	4299	n.d.	n.d.
RM_031-20	ARPAE ER	13567	n.d.	2020	3641	3946	n.d.	4208	n.d.	n.d.
RM_024_1	ARPAT	8300	<50	4800	4200	4606	<25	1400	n.d.	3,1
RM_024_4	ARPAT	8600	<50	5000	4300	4724	<25	1400	n.d.	2,9
RM_024_6	ARPAT	8100	<50	5000	4300	4707	<25	1400	n.d.	2,9

Coerentemente con le risultanze relative ai valori registrati sui campioni tal quali, anche nei lisciviati le concentrazioni sono risultate estremamente basse. Gli unici congeneri quantificati sono quelli a basso peso molecolare, più idrosolubili, in particolare naftalene e fenantrene.

Per ciò che concerne gli idrocarburi totali tutti i campioni hanno mostrato concentrazioni < LOQ, quantificabile in 1,00 µg g⁻¹.

Tab 8.5 - Risultati delle analisi chimiche degli IPA e degli idrocarburi C10-C40 su lisciviati ottenuti da campioni di fly ash (µg·L⁻¹)

Parametro	RM_020-20	RM_020-28	RM_020-29	RM_024-11	RM_028-10	RM_031-22
Naftalene	0,007	0,004	<0,002	0,003	0,005	0,005
Acenafte	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fenantrene	0,004	0,004	<0,002	0,004	0,002	0,010
Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002
Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Crisene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(b)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(k)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Dibenzo(a,h)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(g,h,i)Perilene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Indeno(1,2,3,c,d)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Σ IPA	0,012	0,008	n.d	0,007	0,009	0,015
Idrocarburi C10 - C40	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

In **tabella 8.6** sono riportati i risultati delle analisi chimiche sui metalli ed elementi in tracce.

Tab 8.6 - Risultati di metalli ed elementi in tracce su lisciviati ottenuti da campioni di fly ash. In grassetto i valori non conformi ai limiti per lo smaltimento in discariche per rifiuti non-pericolosi; in rosso quelli che superano anche lo smaltimento in discariche per rifiuti pericolosi.

Campione di prova	Al	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Hg
	mg·L ⁻¹											µ·L ⁻¹
RM_020-20	< 0,100	0,177	6,881	<0,02	<0,02	< 0,01	<0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5
RM_020-28	< 0,100	0,142	6,771	<0,02	<0,02	< 0,01	<0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5
RM_020-29	< 0,100	0,138	7,045	<0,02	<0,02	< 0,01	<0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5
RM_020-06	< 0,100	0,130	6,940	<0,02	<0,02	< 0,01	<0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5
media	< 0,100	0,147	6,899	<0,02	<0,02	< 0,01	<0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5
RM_031-22	< 0,100	0,543	< 0,01	<0,02	<0,02	< 0,01	20,126	3,678	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5
RM_024-11	< 0,100	0,217	0,365	<0,02	<0,02	< 0,01	5,450	0,795	2,427	< 0,005	0,281	<0,5
RM_028-10	< 0,100	0,979	< 0,01	<0,02	<0,02	< 0,01	9,562	4,269	< 0,1	< 0,005	<0,02	<0,5

La comparazione con i limiti di riferimento previsti per l'accettabilità in discarica dei rifiuti pericolosi e non-pericolosi (D.lgs. 121/2020, All. 4, tabella 5) evidenzia criticità rispetto al contenuto di Cr, Pb e Cd. In particolare, tutte le aliquote analizzate del campione RM_020 eccedono il limite di concentrazione per lo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi per Cr (1 mg·L⁻¹). Nelle porzioni di prova RM_031-22

e RM_028-10 le concentrazioni di Pb sono superiori ai limiti di smaltimento per i rifiuti pericolosi (5 mg·L⁻¹), mentre il campione RM_024 supera il limite di concentrazione per rifiuti non-pericolosi per Cd anche il limite di riferimento per lo smaltimento di rifiuti pericolosi.

8.3 Saggi ecotossicologici

I saggi ecotossicologici sono stati condotti su tre lisciviati ottenuti da tre campioni di prova indipendenti per ciascun campione. Per ciascun campione di prova sono stati effettuati, in condizioni di ripetibilità, tre saggi indipendenti per ogni organismo, per un totale di 27 prove per campione.

I risultati sono riportati nelle **tabelle 8.7 - 8.9** per *A. fischeri*, *R. subcapitata* e *D. magna*, rispettivamente.

I risultati dei saggi biologici hanno evidenziato una notevole differenza tra i campioni provenienti da impianti differenti. Questa differenza è normale considerando il fatto che trattandosi di residui dell'abbattimento dei fumi di combustione, in base al tipo di sistema di abbattimento e dei reagenti utilizzati, possono produrre polveri con caratteristiche molto diverse.

I lisciviati ottenuti dal campione RM_031 analizzato sia da ISPRA che da ARPAE, hanno mostrato una elevata tossicità per tutti e tre gli organismi utilizzati, con una EC₅₀ media di 1,8 % per *A. fischeri*, 0,6 % per *R. subcapitata* e 3,3 % per *D. magna*. Inoltre, essendo i risultati ottenuti da ISPRA ed ARPAE molto simili, considerando le medesime procedure adottate, la riproducibilità interlaboratorio è evidentemente molto buona. I lisciviati del campione RM_020 analizzato da ISPRA sono risultati meno tossici, con una EC₅₀ media compresa tra il 33 % di *D. magna* e il 55 % di *R. subcapitata*. Ciò trova riscontro nelle analisi chimiche da cui risultano caratteristiche abbastanza differenti dei due campioni, per parametri come pH, Zn, Pb e Cr (**tabella 8.7**). Anche in questo caso, tuttavia, va considerato un possibile effetto della concentrazione idrogenionica sulla tossicità osservata almeno per i campioni analizzati da ISPRA e ARPAE, che hanno operato senza modificare il pH del lisciviato.

Per questa categoria di rifiuto sono stati misurati effetti tossici importanti e differenze significative tra i campioni. Tali differenze trovano riscontro nelle analisi chimiche, soprattutto nei diversi tenori di metalli pesanti, evidenziando una notevole eterogeneità di composizione per questa tipologia di rifiuto. Al tempo stesso la bassa variabilità di risposte tossiche nell'ambito dello stesso campione conferma una ottima ripetibilità nella procedura di preparazione.

Tab 8.7 - Risultati dei saggi con *Aliivibrio fischeri* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di fly-ash (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV			
RM_020-11_1	ISPRA	60,0	57,7	2,4	4,1	55,2	4,8	8,7			
RM_020-11_2	ISPRA	57,7									
RM_020-11_3	ISPRA	55,3									
RM_020-18_1	ISPRA	50,8	49,7	2,9	5,8						
RM_020-18_2	ISPRA	46,4									
RM_020-18_3	ISPRA	51,8									
RM_020-19_1	ISPRA	62,0	58,2	3,3	5,7						
RM_020-19_2	ISPRA	56,0									
RM_020-19_3	ISPRA	56,6									
RM_031-2_1	ISPRA	1,9	2,4	0,5	20,9	3,0	0,7	22,7			
RM_031-2_2	ISPRA	2,9									
RM_031-2_3	ISPRA	2,3									
RM_031-11_1	ISPRA	3,6	3,8	0,4	9,9						
RM_031-11_2	ISPRA	3,5									
RM_031-11_3	ISPRA	4,2									
RM_031-23_1	ISPRA	2,5	2,9	0,5	15,5						
RM_031-23_2	ISPRA	2,9									
RM_031-23_3	ISPRA	3,4									
HP14_031-5-1	ARPAE ER	0,5	0,7	0,2	24,3				0,7	0,0	3,1
HP14_031-5-2	ARPAE ER	0,7									
HP14_031-5-3	ARPAE ER	0,9									
HP14_031-14-1	ARPAE ER	0,6	0,7	0,1	18,2						
HP14_031-14-2	ARPAE ER	0,6									
HP14_031-14-3	ARPAE ER	0,8									
HP14_031-20-1	ARPAE ER	0,6	0,7	0,1	11,9						
HP14_031-20-2	ARPAE ER	0,6									
HP14_031-20-3	ARPAE ER	0,8									
RM_024_13-1*	ARPAT	3,0	3,8	1,9	49,7	4,1	0,7	17,2			
RM_024_13-2*	ARPAT	5,9									
RM_024_13-3*	ARPAT	2,4									
RM_024_16-1*	ARPAT	3,6	4,9	1,4	27,8						
RM_024_16-2*	ARPAT	6,3									
RM_024_16-3*	ARPAT	4,7									
RM_024_19-1*	ARPAT	3,1	3,6	1,4	39,9						
RM_024_19-2*	ARPAT	5,2									
RM_024_19-3*	ARPAT	2,5									

* pH del campione corretto con HCl 2M, passando da un valore medio di 12,4 a 7,4 dopo aggiunta dell'acido.

Tab 8.8 - Risultati dei saggi biologici con *Raphidocelis subcapitata* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di fly-ash (%).

Campione di prova	Laboratorio	EC50 _{72h}	EC50 _{72h} media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV
RM_020-11_1	ISPRA	41,1	43,7	4,5	10,4	45,5	1,7	3,8
RM_020-11_2	ISPRA	49,0						
RM_020-11_3	ISPRA	41,2						
RM_020-18_1	ISPRA	41,4	47,2	5,3	11,2			
RM_020-18_2	ISPRA	51,8						
RM_020-18_3	ISPRA	48,3						
RM_020-19_1	ISPRA	41,6	46,1	4,2	9,1			
RM_020-19_2	ISPRA	47,0						
RM_020-19_3	ISPRA	49,8						
RM_031-2_1	ISPRA	0,19	0,17	0,03	15,10			
RM_031-2_2	ISPRA	0,14						
RM_031-2_3	ISPRA	0,17						
RM_031-11_1	ISPRA	0,25	0,22	0,03	11,27	0,20	0,03	14,03
RM_031-11_2	ISPRA	0,22						
RM_031-11_3	ISPRA	0,20						
RM_031-23_1	ISPRA	0,22	0,21	0,02	11,17			
RM_031-23_2	ISPRA	0,22						
RM_031-23_3	ISPRA	0,18						
RM_031-5-1	ARPAE ER	1,0	1,02	0,05	4,54			
RM_031-5-2	ARPAE ER	1,0						
RM_031-5-3	ARPAE ER	1,1						
RM_031-14-1	ARPAE ER	1,4	1,11	0,32	28,47	1,09	0,07	6,39
RM_031-14-2	ARPAE ER	0,8						
RM_031-14-3	ARPAE ER	1,1						
RM_031-20-1	ARPAE ER	1,3	1,15	0,13	11,32			
RM_031-20-2	ARPAE ER	1,1						
RM_031-20-3	ARPAE ER	1,1						
RM_024_13-1*	ARPAT	16,1	13,01	2,91	22,34			
RM_024_13-2*	ARPAT	10,3						
RM_024_13-3*	ARPAT	12,6						
RM_024_16-1*	ARPAT	7,1	6,96	0,60	8,65	9,06	3,43	37,85
RM_024_16-2*	ARPAT	7,5						
RM_024_16-3*	ARPAT	6,3						
RM_024_19-1*	ARPAT	14,3	9,55	4,21	44,07			
RM_024_19-2*	ARPAT	6,1						
RM_024_19-3*	ARPAT	8,3						

* pH del campione corretto con HCl 2M, passando da un valore medio di 12,43 a 7,37 dopo aggiunta dell'acido.

Tab 8.9 - Risultati dei saggi biologici con *Daphnia magna* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di fly-ash (%).

Campione di prova (**)	Laboratorio	EC ₅₀ 48h	EC ₅₀ 48h media	σ	CV	EC ₅₀ 48h media	σ	CV
RM_020-11_1*	ISPRA	32,2						
RM_020-11_2*	ISPRA	32,2	32,2	0,0	0,0			
RM_020-11_3*	ISPRA	32,2						
RM_020-18_1*	ISPRA	33,5						
RM_020-18_2*	ISPRA	32,2	32,2	1,4	4,2	32,8	1,1	3,4
RM_020-18_3*	ISPRA	30,8						
RM_020-19_1*	ISPRA	33,3						
RM_020-19_2*	ISPRA	34,5	34,1	0,7	2,0			
RM_020-19_3*	ISPRA	34,5						
RM_031-2_1	ISPRA	3,2						
RM_031-2_2	ISPRA	3,2	3,1	0,2	7,5			
RM_031-2_3	ISPRA	2,8						
RM_031-11_1	ISPRA	3,2						
RM_031-11_2	ISPRA	3,2	3,0	0,3	9,5	3,2	0,2	6,4
RM_031-11_3	ISPRA	2,7						
RM_031-23_1	ISPRA	3,4						
RM_031-23_2	ISPRA	3,4	3,4	0,0	0,0			
RM_031-23_3	ISPRA	3,4						
RM_031-5-1	ARPAE ER	3,5						
RM_031-5-2	ARPAE ER	3,6	3,6	0,1	1,5			
RM_031-5-3	ARPAE ER	3,5						
RM_031-14-1	ARPAE ER	3,4						
RM_031-14-2	ARPAE ER	3,1	3,3	0,1	4,5	3,5	0,1	4,1
RM_031-14-3	ARPAE ER	3,4						
RM_031-20-1	ARPAE ER	3,4						
RM_031-20-2	ARPAE ER	3,5	3,5	0,1	2,0			
RM_031-20-3	ARPAE ER	3,5						
RM_024_13-1***	ARPAT	13,5						
RM_024_13-2***	ARPAT	17,2	14,9	2,0	13,3			
RM_024_13-3***	ARPAT	14,1						
RM_024_16-1***	ARPAT	15,9						
RM_024_16-2***	ARPAT	17,8	16,3	1,3	8,0	16,0	0,9	5,8
RM_024_16-3***	ARPAT	15,3						
RM_024_19-1***	ARPAT	16,6						
RM_024_19-2***	ARPAT	14,8	16,7	2,0	11,7			
RM_024_19-3***	ARPAT	18,7						

* valore di EC₅₀ riferito ad una esposizione di 24h anziché 48h; ** i campioni provenienti RM_031 ed RM_020 provengono da impianti differenti; *** pH corretto con HCl 2M.

9 Risultati delle determinazioni su campioni di fanghi da trattamento di acque reflue industriali

Nella **tabella 9.1** sono elencati i campioni di fanghi su cui sono state eseguite le determinazioni analitiche, con indicazione della regione di provenienza.

Tab 9.1 – Elenco dei campioni di fanghi da trattamento di reflui industriali, con indicazione della provenienza e del laboratorio che ha effettuato le determinazioni (Ecx = saggi ecotossicologici; SC = analisi chimica di su matrice solida; LC = analisi chimica su lisciviato; A&C+= anioni e cationi su lisciviato).

ID_Campione	impianto di provenienza	Laboratorio di analisi	Campione di prova	Tipologia di Analisi			
HP14_018	Campania	ARPAE Emilia-Romagna	RM_018-13	(SC)			
			RM_018-4	(SC)			
			RM_018-7	(SC)			
			RM_018-20	(SC)			
		ISPRA	RM_018-5	(Ecx) (A&C+)			
			RM_018-18	(Ecx) (A&C+)			
			RM_018-24	(Ecx) (A&C+)			
			RM_018-14	(LC)			
			RM_018-21	(LC)			
			RM_018-27	(LC)			
HP14_019	Campania	ARPAE Emilia-Romagna	RM_019-8	(Ecx) (A&C+) (LC)			
			RM_019-1	(SC)			
			RM_019-3	(SC)			
			RM_019-10	(SC)			
		ISPRA	RM_019-7	(SC)			
			RM_019-2	(Ecx) (A&C+)			
			RM_019-6	(Ecx) (A&C+)			
			RM_019-9	(Ecx) (A&C+)			
			HP14_029	Emilia-Romagna	ARPA Toscana	RM_029_6	(A&C+)
						RM_029_2	(A&C+)
RM_029_3	(A&C+)						
RM_029_5	(A&C+)						
RM_029_8	(Ecx) (A&C+)						
RM_029_11	(Ecx) (A&C+)						
ARPAE Emilia-Romagna	RM_029_15	(Ecx) (A&C+)					
	RM_029-1	(SC)					
	RM_029-9	(SC)					
	RM_029-19	(SC)					
ARPAE Emilia-Romagna	RM_029-4	(SC)					
	RM_029-7	(Ecx) (A&C+)					
	RM_029-20	(Ecx) (A&C+)					
			RM_029-21	(Ecx) (A&C+)			

Le fasi di campionamento e pretrattamento del campione sono state effettuate dal laboratorio di riferimento del gestore, il quale ha provveduto successivamente ad inviare i campioni ai laboratori ISPRA già ridotti ad una granulometria < 4 mm, dove

sono stati sottoposti ad omogeneizzazione, quartatura manuale e suddivisione in singoli campioni di prova di circa 100 g ciascuno. ISPRA ha poi provveduto ad inviare le porzioni di prova ai laboratori delle Agenzie regionali di Lombardia, Emilia-Romagna e Toscana.

Come descritto nel Capitolo 3, per uno degli impianti individuati sono stati analizzati due campioni distinti, provenienti dal medesimo lotto di campionamento, ma la cui preparativa è stata eseguita da ISPRA (RM_018) e dal laboratorio di riferimento del gestore dell'impianto (RM_019). Poiché entrambi i campioni all'origine erano caratterizzati da una granulometria sufficientemente fine (< 4 mm), non è stato necessario procedere alla setacciatura e riduzione granulometrica. Entrambi i campioni sono stati sottoposti ad omogeneizzazione per almeno 24 h in apposito contenitore cilindrico posto su sistema di agitazione a rulli controrotanti.

La produzione dei lisciviati è stata effettuata in conformità a quanto previsto dalla norma tecnica UNI EN 12457-2. Al termine delle operazioni di filtrazione sono stati determinati i parametri di conducibilità, temperatura e pH.

I lisciviati sono stati conservati a 5 ± 2 °C, fino al momento dell'utilizzo (entro 72 h).

9.1 Determinazioni dei contaminanti sul rifiuto tal quale

Le analisi di caratterizzazione in matrice solida dei campioni di fanghi (tal quale) sono state eseguite dal laboratorio di ARPA Emilia-Romagna (Sezione di Ravenna). I risultati sono riportati in **tabella 9.2**.

Le caratteristiche dei campioni HP14_018 e HP14_019 sono risultate piuttosto simili sia per quanto riguarda la concentrazione dei contaminanti organici che di quelli inorganici. Il campione HP14_029, invece, si distingue per una maggiore presenza di contaminanti organici e per tenori inferiori di metalli ed elementi in tracce. In particolare, sono risultati in concentrazioni più elevate i congeneri di PCB a basso grado di clorosostituzione. I valori relativi agli idrocarburi C_{10} - C_{40} sono risultati piuttosto elevati raggiungendo i $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ proprio nel campione RM_029.

Tab 9.2 – Risultati delle determinazioni analitiche effettuate sui campioni di fanghi ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ per metalli, C10-C40, IPA, BTEX; $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ per PCB).

Parametro	HP14_019	HP14_029	HP14_018
Al	7078	15290	6401
Sb	54	4	46
As	34	6	31
Ba	728	606	849
Cd	13,4	1,1	11,7
Crtot	370	96	313
CrVI	17,6	1,3	17,8
Fe	45550	22180	39810
Hg	0,46	0,9	0,45
Pb	842	104	713
Mn	994	680	885
Ni	95	88	85
Cu	387	344	353
Se	5,4	5,3	69
Sn	52	20	42
Tl	2,4	2,5	2,1
V	24	30	20
Zn	4082	1115	3735
Benzene	<0,01	<0,01	<0,01
Etilbenzene	<0,05	<0,05	<0,05
Toluene	<0,05	<0,05	<0,05
Xilene (o, m, p)	<0,05	<0,05	<0,05
o-Xilene	<0,05	<0,05	<0,05
Stirene	<0,05	<0,05	<0,05
C10-C40	1006	2166	1020
Naftalene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Acenaftilene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Acenaftene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Fluorene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Fenantrene	0,2	0,3	0,2
Antracene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Fluorantene	< 0,1	0,3	< 0,1
Pirene	< 0,1	0,4	< 0,1
Benzo(a)antracene	< 0,1	0,1	< 0,1
Crisene	< 0,1	0,1	< 0,1
Benzo(b+j)fluorantene	< 0,1	0,1	< 0,1
Benzo(k)fluorantene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Benzo(e)pirene	< 0,1	0,3	< 0,1
Benzo(a)pirene	< 0,1	0,1	< 0,1
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	< 0,1	0,1	< 0,1
Dibenzo(ac)+(ah)antracene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Benzo(g,h,i)perilene	< 0,1	0,1	< 0,1
Dibenzo(a,l)pirene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Dibenzo(a,e)pirene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Dibenzo(a,i)pirene	< 0,1	<0,1	< 0,1

Parametro	HP14_019	HP14_029	HP14_018
Dibenzo(a,h)pirene	< 0,1	<0,1	< 0,1
Σ IPA	0,2	1,9	0,2
PCB28 + 31	1,56	14,3	2,19
PCB52	14,1	19,6	19,6
PCB101	20,1	12,7	27,1
PCB81	<0,04	<0,04	<0,04
PCB77	0,06	0,25	0,07
PCB123	0,3	<0,04	0,3
PCB118	6,69	8,83	10,2
PCB114	0,25	<0,04	0,26
PCB153 + 168	3,07	5,41	3,93
PCB105	2,13	3	2,93
PCB138	3,28	6,47	4,29
PCB126	<0,04	<0,04	<0,04
PCB128 + 167	0,1	<0,04	0,1
PCB156	0,3	0,88	0,34
PCB157	0,05	<0,04	0,06
PCB180 + 193	0,44	3,35	0,66
PCB169	<0,04	<0,04	<0,04
PCB170	0,25	1,71	0,32
PCB189	<0,04	<0,04	<0,04
Σ PCB	52,6	76,6	72,3

9.2 Determinazioni effettuate sui lisciviati

Nella **tabella 9.3** sono riportati i risultati delle determinazioni di conducibilità e pH effettuate sui lisciviati al termine delle fasi di preparazione del campione (centrifugazione e filtrazione). La conducibilità in particolare è stata misurata prima dell'avvio dei saggi ecotossicologici in condizioni di ripetibilità ristretta.

La **tabella 9.4** riporta i risultati delle misure di anioni e cationi, mentre nella **tabella 9.5** sono riportati quelli degli IPA.

Analogamente ai campioni del tal quale, nei lisciviati tutti i congeneri sono risultati inferiori al limite di quantificazione, con l'eccezione del fenantrene e in misura minore del naftalene. In particolare, mentre le concentrazioni di naftalene sono piuttosto simili tra i due campioni di prova (circa 0,03 mg·L⁻¹) e tra le repliche di RM_018, la concentrazione del fenantrene è nettamente superiore in quest'ultimo (circa 0,25 ± 0,13 mg·L⁻¹).

Tab 9.3 – Risultati delle determinazioni di pH, temperatura e conducibilità effettuate sui campioni di lisciviato.

Campione di prova	Laboratorio	Volume lisciviato (mL)	Conducibilità (μS·cm ⁻¹)	pH
RM_018-5	ISPRA	790	688	8,2
RM_018-18	ISPRA	780	703	8,1

Campione di prova	Laboratorio	Volume lisciviato (mL)	Conducibilità ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH
RM_018-24	ISPRA	800	757	8,2
RM_019-2	ISPRA	780	824	8,1
RM_019-6	ISPRA	800	817	8,1
RM_019-9	ISPRA	780	805	8,1
RM_029_6	ARPA Toscana	550	1300	7,9
RM_029_2	ARPA Toscana	550	1300	8,3
RM_029_3	ARPA Toscana	550	1300	8,4
RM_029_5	ARPA Toscana	550	1400	8,3
RM_029_8	ARPA Toscana	550	1300	7,7
RM_029_11	ARPA Toscana	550	1300	8,0
RM_029_15	ARPA Toscana	550	1300	8,1
RM_029-7	ARPAE Emilia-Romagna	890	840	8,0
RM_029-20	ARPAE Emilia-Romagna	920	629	7,9
RM_029-21	ARPAE Emilia-Romagna	860	938	8,0

Tab 9.4 - Risultati delle determinazioni analitiche di anioni e cationi su lisciviati ottenuti da campioni di rifiuto provenienti da impianti di trattamento di acque reflue industriali (valori medi di tre repliche per ciascun campione di prova espressi in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Campione di prova	Laboratorio	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	F^-
RM_018-5	ISPRA	37	48	81	35	13	23	75	6,1	n.d.
RM_018-18	ISPRA	37	44	93	35	14	23	77	6,5	n.d.
RM_018-24	ISPRA	40	45	112	37	13	26	84	6,7	n.d.
RM_019-2	ISPRA	45	n.d.*	79	35	17	29	91	5,8	n.d.
RM_019-6	ISPRA	42	n.d.*	80	37	15	31	98	6,2	n.d.
RM_019-9	ISPRA	42	n.d.*	79	37	16	30	95	6,4	n.d.
RM_029-7	ARPAE ER	29	0,5	137	6,8	17,7	7,2	83,3	n.d.	n.d.
RM_029-20	ARPAE ER	21	0,5	96	4,3	12,2	5,4	61,9	n.d.	n.d.
RM_029-21	ARPAE ER	35	0,5	168	7,7	20,7	8,8	100,7	n.d.	n.d.
RM_029_6	ARPAT	43	<1,0	200	18	55	23	320	n.d.	2,7
RM_029_2	ARPAT	42	1,2	190	20	56	25	370	n.d.	1,0
RM_029_3	ARPAT	40	<1,0	220	20	57	26	420	n.d.	0,9
RM_029_5	ARPAT	39	<1,0	210	19	57	25	400	n.d.	1,0
RM_029_8	ARPAT	39	<1,0	220	24	52	25	400	n.d.	0,9
RM_029_11	ARPAT	38	<1,0	210	24	51	24	340	n.d.	1,2
RM_029_15	ARPAT	38	<1,0	220	24	52	25	350	n.d.	2,0

*non rilevabile la concentrazione di nitrati, mentre sono stati riscontrate concentrazioni misurabili di nitriti.

Tab 9.5 - Risultati delle determinazioni degli IPA nei lisciviati (valori espressi in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Parametro	RM_018-14	RM_018-21	RM_018-27	RM_019-8
Naftalene	0,038	0,036	0,034	0,041
Acenaftene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fenantrene	0,258	0,119	0,375	0,018
Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fluorantene	0,002	<0,002	<0,002	<0,002

Parametro	RM_018-14	RM_018-21	RM_018-27	RM_019-8
Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Crisene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(b)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(k)Fluorantene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Dibenzo(a,h)Antracene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(g,h,i)Perilene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Indeno(1,2,3,c,d)Pirene	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Σ IPA	0,297	0,154	0,409	0,06

In **tabella 9.6** sono riportati i risultati delle analisi chimiche sui metalli ed elementi tracce.

Tab 9.6 - Risultati di metalli ed elementi in tracce su lisciviati ottenuti da campioni di fanghi (valori espressi in mg·L⁻¹).

Campione di prova	Al	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Hg
	mg·L ⁻¹											μL ⁻¹
RM_018-14	< 0,100	< 0,020	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	0,558	< 0,5
RM_018-21	< 0,100	< 0,020	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	0,496	< 0,5
RM_018-27	< 0,100	< 0,020	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	0,516	< 0,5
media	< 0,100	0,020	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	0,520	< 0,5
RM_019-8	< 0,100	0,142	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,05	< 0,1	< 0,005	0,854	< 0,5

In linea generale le evidenze analitiche dimostrano che il processo di lisciviazione non ha favorito la solubilizzazione degli elementi metallici che, con l'eccezione di Ba e Cu nel campione di prova RM_019, non sono risultati quantificabili. Pertanto, anche in relazione ai limiti di riferimento previsti per l'accettabilità in discarica dei rifiuti (D.lgs. 121/2020, All. 4, tabella 5) non si osserva alcuna difformità.

In **tabella 9.7** sono riportati i risultati della determinazione degli idrocarburi nei campioni di lisciviato.

I campioni di prova hanno mostrato valori di concentrazioni inferiori o prossimi al LOQ del metodo (1,0 μg·g⁻¹); solo RM018-27 e RM019-8 hanno mostrato valori leggermente superiori e comunque in linea con gli altri valori riscontrati relativamente alla stessa tipologia di campione. Quindi si evidenzia una sostanziale uniformità delle concentrazioni nei campioni analizzati.

Tab 9.7. Risultati dell'analisi degli idrocarburi C₁₀-C₄₀ su lisciviati ottenuti da campioni di fanghi da trattamento di acque reflue industriali.

Campione di prova	μg·g ⁻¹
RM_018-14	< LOQ
RM_018-21	< LOQ
RM_018-27	1,31 ± 0,68
RM_019-8	1,41 ± 0,64

9.3 Saggi ecotossicologici

Nelle **tabelle 9.8, 9.9 e 9.10** sono riportati i risultati dei saggi ecotossicologici su campioni di lisciviato da fanghi derivati dal trattamento di acque industriali, con gli organismi *A. fischeri*, *R. subcapitata* e *D. magna*, rispettivamente.

Tab 9.8 - Risultati dei saggi con *Aliivibrio fischeri* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di fanghi (espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀ 30min	Max eff, 30min	Max eff, media	σ	CV	Max eff, media	σ	CV
RM_018-05_1	ISPRA	>100	19,7	18,8	0,8	4,3	18,4	5,2	28,3
RM_018-05_2	ISPRA	>100	18,2						
RM_018-05_3	ISPRA	>100	18,4						
RM_018-18_1	ISPRA	>100	27,0	23,4	4,1	17,6			
RM_018-18_2	ISPRA	>100	18,9						
RM_018-18_3	ISPRA	>100	24,4						
RM_018-24_1	ISPRA	>100	12,6	13,0	2,0	15,2			
RM_018-24_2	ISPRA	>100	15,2						
RM_018-24_3	ISPRA	>100	11,3						
RM_019-2_1	ISPRA	>100	19,9	18,4	2,2	12,0			
RM_019-2_2	ISPRA	>100	15,9						
RM_019-2_3	ISPRA	>100	19,5						
RM_019-6_1	ISPRA	>100	23,4	20,9	2,4	11,3	18,8	1,9	10,3
RM_019-6_2	ISPRA	>100	18,7						
RM_019-6_3	ISPRA	>100	20,7						
RM_019-9_1	ISPRA	93,48	18,0	17,1	0,8	4,6			
RM_019-9_2	ISPRA	>100	16,8						
RM_019-9_3	ISPRA	>100	16,5						
HP14_029-7-1	ARPAE ER	22,9	73,4	21,9*	1,4	6,6			
HP14_029-7-2	ARPAE ER	20,2	77,5						
HP14_029-7-3	ARPAE ER	22,5	75,5						
HP14_029-20-1	ARPAE ER	26,4	71,9	26,9*	2,1	7,7	22,2	4,6	20,8
HP14_029-20-2	ARPAE ER	29,2	70,1						
HP14_029-20-3	ARPAE ER	25,2	72,3						
HP14_029-21-1	ARPAE ER	17,9	76,0	17,7*	0,7	3,8			
HP14_029-21-2	ARPAE ER	18,3	74,6						
HP14_029-21-3	ARPAE ER	17,0	75,2						
RM_029_8-1	ARPAT	7,3	-	11,1*	3,4	30,4			
RM_029_8-2	ARPAT	13,8	-						
RM_029_8-3	ARPAT	12,3	-						
RM_029_15-1	ARPAT	11,7	-	10,9*	5,7	53,0	9,7	2,2	22,7
RM_029_15-2	ARPAT	16,1	-						
RM_029_15-3	ARPAT	4,7	-						
RM_029_11-1	ARPAT	11,0	-	7,2*	3,3	45,7			
RM_029_11-2	ARPAT	5,2	-						
RM_029_11-3	ARPAT	5,3	-						

*Valori medi delle EC50 (%).

Tab 9.9 - Risultati dei saggi biologici con *Raphydocelis subcapitata* su lisciviati ottenuti da campioni di prova di fanghi (valori espressi in %).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	EC ₅₀ media	σ	CV	EC ₅₀ media	σ	CV			
RM_018-05_1	ISPRA	62,1	52,7	9,9	18,9	57,3	4,9	8,5			
RM_018-05_2	ISPRA	53,7									
RM_018-05_3	ISPRA	42,3									
RM_018-18_1	ISPRA	51,5	56,8	5,1	9,0						
RM_018-18_2	ISPRA	57,3									
RM_018-18_3	ISPRA	61,7									
RM_018-24_1	ISPRA	43,9	62,4	25,3	40,6						
RM_018-24_2	ISPRA	91,2									
RM_018-24_3	ISPRA	52,0									
RM_019-2_1	ISPRA	58,3	66,1	7,5	11,4						
RM_019-2_2	ISPRA	73,3									
RM_019-2_3	ISPRA	66,8									
RM_019-6_1	ISPRA	67,5	61,4	5,5	8,9	61,5	4,6	7,5			
RM_019-6_2	ISPRA	59,8									
RM_019-6_3	ISPRA	56,9									
RM_019-9_1	ISPRA	56,7	57,0	3,7	6,5						
RM_019-9_2	ISPRA	60,8									
RM_019-9_3	ISPRA	53,4									
RM_029-7-1	ARPAE ER	21,5	21,3	0,2	0,9						
RM_029-7-2	ARPAE ER	21,3									
RM_029-7-3	ARPAE ER	21,1									
RM_029-20-1	ARPAE ER	23,6	16,6	6,0	36,2				16,0	5,6	35,0
RM_029-20-2	ARPAE ER	13,4									
RM_029-20-3	ARPAE ER	12,9									
RM_029-21-1	ARPAE ER	10,0	10,1	0,8	8,4						
RM_029-21-2	ARPAE ER	11,1									
RM_029-21-3	ARPAE ER	9,4									
RM_029_8-1	ARPAT	7,8	9,3	2,5	26,5						
RM_029_8-2	ARPAT	8,0									
RM_029_8-3	ARPAT	12,2									
RM_029_15-1	ARPAT	13,5	11,7	1,7	14,7	10,6	1,2	11,1			
RM_029_15-2	ARPAT	11,4									
RM_029_15-3	ARPAT	10,1									
RM_029_11-1	ARPAT	7,3	10,9	4,0	36,7						
RM_029_11-2	ARPAT	15,2									
RM_029_11-3	ARPAT	10,1									

Tab 9.10 - Risultati dei saggi biologici con *Daphnia magna* su lisciviati ottenuti da campioni di fanghi (i campioni di prova RM14_18, RM14_19 sono risultati privi di effetti nei saggi preliminari, quindi, le prove definitive non sono state eseguite).

Campione di prova	Laboratorio	EC ₅₀	Max. Eff. media	σ	CV	Max. Eff. 48h media	σ	CV
RM_029-7-1	ARPAE ER	88,5	41,7	20,8	50,0	36,1	20,6	57,0
RM_029-7-2	ARPAE ER	>98						
RM_029-7-3	ARPAE ER	>98						
RM_029-20-1	ARPAE ER	>98	13,3	2,9	21,7			
RM_029-20-2	ARPAE ER	>98						
RM_029-20-3	ARPAE ER	>98						
RM_029-21-1	ARPAE ER	98	53,3	5,8	10,8			
RM_029-21-2	ARPAE ER	91						
RM_029-21-3	ARPAE ER	98						
RM_029_8-1	ARPAT	n.d.	15,0	0,0	0,0			
RM_029_8-2	ARPAT	n.d.						
RM_029_8-3	ARPAT	n.d.						
RM_029_15-1	ARPAT	n.d.	8,3	2,9	34,6	11,1	3,5	31,2
RM_029_15-2	ARPAT	n.d.						
RM_029_15-3	ARPAT	n.d.						
RM_029_11-1	ARPAT	n.d.	10,0	0,0	0,0			
RM_029_11-2	ARPAT	n.d.						
RM_029_11-3	ARPAT	n.d.						

10 Rilascio dei contaminanti nei lisciviati

Confrontando le risultanze delle analisi chimiche del contenuto totale con le analisi effettuate in triplicato sui lisciviati degli stessi campioni di prova preparati in conformità alla norma tecnica UN EN 12457-2, emergono alcune considerazioni sulla solubilizzazione delle sostanze più rilevanti. In questo contesto a titolo di esempio è stato considerato un solo campione di prova per tipologia di rifiuto.

Nella **tabella 10.7** sono messe a confronto le concentrazioni riscontrate nei campioni tal quali e nei lisciviati. I cinque campioni in esame sono tutti risultati ecotossici con il metodo convenzionale, identificando la presenza di alcuni elementi come causa principale.

Tab 10.7. Contaminanti rilasciati nel lisciviato a confronto con il contenuto totale del medesimo campione. In grassetto i valori che hanno contribuito alla classificazione del campione come "ecotossico" secondo il metodo convenzionale.

Campione	HP14_003 (car-fluff)		HP14_009 (TMB)		HP14_023 (bottom ash)		HP14_020 (fly-ash)		HP14_018 (fanghi)	
	Totale (mg·kg ⁻¹)	Lisciviato (mg·L ⁻¹)	Totale (mg·kg ⁻¹)	Lisciviato (mg·L ⁻¹)	Totale (mg·kg ⁻¹)	Lisciviato (mg·L ⁻¹)	Totale (mg·kg ⁻¹)	Lisciviato (mg·L ⁻¹)	Totale (mg·kg ⁻¹)	Lisciviato (mg·L ⁻¹)
Al	7915	0,25	11220	1,98	38649	< 0,100	25353	< 0,100	6401	<0,1
Ba	6377	0,31	172	0,27	830	0,94	289	0,15	849	<0,02
Cr	53	< 0,01	115	0,17	262	<0,01	494	6,90	313	<0,01
Fe	19196	0,81	9470	4,43	54954	<0,02	34641	<0,02	39810	<0,02
Mn	137	0,12	250	1,07	545	<0,02	542	<0,02	885	<0,02
Ni	33	0,02	107	0,29	176	<0,01	91	< 0,01	85	<0,01
Pb	947	0,61	267	0,16	1095	2,76	1211	<0,02	713	<0,02
Zn	1930	1,12	845	2,32	2779	0,70	16250	< 0,05	3735	<0,05
Cd	<1,0*	0,57*	3	1,50	3,9	< 0,1	66	< 0,1	11,7	<0,1
As	<2	< 0,005	2	< 0,005	5,2	< 0,005	20	< 0,005	31	<0,005
Hg	0,35	0,00116	18	< 0,005	<0,10	< 0,0005	0,41	<0,0005	0,45	<0,0005
Cu	1421	0,14	7515	1,86	3019	0,39	575	<0,02	353	0,523
Naftalene	0,82	0,17								
Fluorene	nd	0,00001								
Fenantrene	nd	0,00007	0,2	0,000032	<0,046	0,000006	<0,049	0,000004	0,2	0,00025
Antracene	nd	0,000005								
Fluorantene	nd	0,000009								
Pirene	nd	0,000009								
Benzo(a)antracene	0,21	< 0,000005								
Crisene	0,24	< 0,000005								
Benzo(b)fluorantene	0,21	< 0,000005								
Benzo(k)fluorantene	0,1	< 0,000005								
Benzo(a)pirene	0,29	< 0,000005								
C10-C40	15930	5,37	2988	11,38	<0,20**	1,16**			1020	1,309
Σ IPA	2,195	0,000279	0,6	0,00017	0,6	0,00003			0,2	0,00029

* concentrazione quantificata nel lisciviato ma non nel totale del campione;

** si ritrovano idrocarburi C10-40 nel lisciviato mentre nel campione tal quale sono inferiori al LOQ

In linea generale si può evidenziare un rilascio proporzionalmente basso per quasi tutte le sostanze investigate nei lisciviati, incluse per quelle specie metalliche notoriamente più solubili in acqua e caratterizzate da un coefficiente K_{ow} inferiore a 3.

Qualche risultato apparentemente incongruente è stato riscontrato per Cd, ritrovato in modo consistente nei lisciviati dei campioni di car-fluff e TMB e per gli idrocarburi C₁₀-C₄₀ nel campione di bottom ash, sebbene sul tal quale le stesse sostanze siano risultate generalmente inferiori al LOQ. Considerando la relativa esiguità dei dati a

disposizione, si può ipotizzare una certa disomogeneità tra le aliquote dello stesso campione utilizzate per le analisi e nel caso dei metalli, occorre considerare che il pH del mezzo acquoso potrebbe aver influito sulla solubilizzazione. Inoltre, in particolare per Cd, le concentrazioni nei campioni t.q. sono risultate molto basse e questo aumenta la probabilità che in alcune aliquote il contaminante possa essere non quantificabile o presente ai limiti delle rilevabilità del metodo.

Mediamente per il campione di car-fluff tutte le specie metalliche sono state rilasciate nel lisciviato in misura inferiore all'1 %, tranne per Hg, il cui valore di rilascio è risultato superiore al 3 %.

Per il rifiuto da TMB le percentuali di rilascio di alcuni metalli come Ba, Cr, Ni e Zn sono risultate comprese tra 1 e 3 %, mentre per Mn intorno al 4 %; interessante è anche il rilascio degli idrocarburi C₁₀-C₄₀ che è circa del 3,8 %.

Per il campione di prova di bottom-ash il rilascio di metalli e IPA è poco significativo, spesso non quantificabile, tranne che per Pb (2,5 %); da sottolineare che anche per questo caso si rileva la presenza di idrocarburi nel lisciviato rispetto a una non quantificazione nel tal quale.

Il campione di prova di fly-ash presenta un rilevante rilascio di Cr, intorno al 13 % rispetto al tal quale, mentre per le altre sostanze analizzate i valori non sono quantificabili.

Il campione di prova di fango, infine, presenta uno scarsissimo rilascio delle sostanze segnalate nel tal quale tranne per la presenza di fenantrene (circa il 5 % di rilascio) e per gli idrocarburi C₁₀-C₄₀, con un rilascio superiore all'1 %, che però non hanno contribuito in modo significativo alla classificazione di ecotossicità secondo il metodo convenzionale.

È quindi possibile notare nei casi esaminati che le sostanze che determinano la pericolosità del campione con il metodo chimico convenzionale vengono poi scarsamente ritrovate nei lisciviati. Ad esempio, per il car-fluff le sostanze che si ritrovano nel tal quale in concentrazioni pericolose per l'ambiente acquatico secondo il regolamento CLP sono Fe, Zn, Cu e gli idrocarburi C₁₀-C₄₀. Queste sostanze si ritrovano effettivamente anche nel lisciviato, ma in concentrazioni molto basse se paragonate al contenuto iniziale. Il rifiuto da TMB risulta pericoloso per il metodo convenzionale per il contenuto di Fe e Cu, mentre le loro percentuali di rilascio risultano inferiori allo 0,5 %.

Ancora più evidente in tal senso sono i risultati nel campione di prova di bottom-ash. In particolare, il Fe, che rientra tra i metalli pericolosi ed è presente in maniera rilevante nel tal quale, risulta non quantificabile nel lisciviato. Analogamente, nel campione di prova di fly-ash le tre sostanze che ne determinano l'ecotossicità con il metodo convenzionale (Fe, Pb, Zn) risultano tutte non quantificabili nel lisciviato. Nel

campione di fango, infine, le concentrazioni nel lisciviato di quasi tutti i metalli e degli idrocarburi sono sotto i rispettivi limiti di quantificazione.

D'altra parte, è da evidenziare che, stante il pannello analitico limitato, solo alcuni contaminanti più comuni e significativi da un punto di vista ambientale e sanitario sono risultati percentualmente significativi nei lisciviati, sostanze che invece non hanno determinato la classificazione di "ecotossico" con il metodo tradizionale (Cap. 13).

Dalle considerazioni espresse risulta quindi evidente che, poiché la concentrazione totale dei contaminanti nei campioni non è direttamente correlata alla loro ecotossicità, l'adozione del metodo convenzionale potrebbe indurre valutazioni poco realistiche e probabilmente, eccessivamente cautelative. La lisciviabilità dei contaminanti non è infatti prevedibile a priori, essendo dipendente da vari fattori quali, le proprietà chimico-fisiche dei materiali, il rapporto L/S, il pH e la distribuzione granulometrica delle particelle. Inoltre, la tossicità della matrice nei confronti degli organismi, nel caso dei metalli, è molto influenzata dalla loro speciazione chimica, peraltro non facilmente determinabile.

11 Analisi della variabilità dei risultati

Uno dei problemi più rilevanti associati alle determinazioni analitiche da effettuare su campioni di rifiuto è legato all'estrema eterogeneità della matrice, alla quale si aggiunge la variabilità dovuta al campionamento, alla preparativa del campione, all'incertezza strumentale e al metodo analitico adottato, oltre a quella inevitabilmente imputabile all'operatore. Nel caso in cui vengano effettuate misure di una risposta biologica, si aggiunge anche la naturale variabilità degli organismi associata non solo alle caratteristiche della specie in sé, ma anche al lotto di individui specifico utilizzato nei test ecotossicologici.

Nel presente studio è stata presa in esame la fase di preparazione del campione, quale fonte di possibile variabilità dei risultati. A tal fine da ciascun campione di laboratorio sono stati preparati tre lisciviati che hanno rappresentato i campioni di prova. Su ciascun lisciviato sono state eseguite in triplicato le determinazioni di anioni e cationi e, sempre in triplicato, i saggi ecotossicologici su tre specie.

11.1 Elaborazione dei dati

I risultati analitici delle prove effettuate sono stati elaborati come segue:

- A. per ogni singolo campione di prova (determinazioni in triplicato) è stato calcolato il valore medio, lo scarto tipo (σ) associato e il coefficiente di variazione $CV_r\%$ (coefficiente di variazione di ripetibilità) considerando le tre prove indipendenti.
- B. per ogni campione, costituito ciascuno da tre campioni di prova, è stato determinato il valore medio, l'associato scarto tipo (σ) e il coefficiente di variazione $CV_R\%$ (coefficiente di variazione di riproducibilità);

Per quanto riguarda i valori di riferimento di ripetibilità e riproducibilità di anioni e cationi in cromatografia ionica, poiché non sono disponibili riferimenti su matrici quali i lisciviati da rifiuti, si è fatto riferimento alle norme tecniche UNI EN ISO 10304-1 (UNI EN ISO, 2009) e UNI EN ISO 14911 (UNI EN ISO, 2001), considerando i valori per matrici acquose assimilabili ad un lisciviato da rifiuti. In base a ciò è stato considerato quale valore generico di riferimento per la ripetibilità un $CV_r \leq 3\%$ e di riproducibilità un $CV_R \leq 10\%$.

Come riferimento per valutare la variabilità dei risultati dei saggi ecotossicologici, in accordo con le indicazioni della *Guidance document on statistical method for environmental toxicity tests* (Env Can, 2007), è stato considerato quale valore ottimale un $CV \leq 20\%$ e come valore accettabile un $CV \leq 30\%$. A questo proposito va sottolineato come tali valori siano molto cautelativi in quanto sono riferiti a prove ripetute con sostanze di riferimento e non su campioni ambientali o rifiuti.

11.2 Rifiuti da frantumazione di VFU (car-fluff).

L'analisi della variabilità dei campioni per il contenuto di anioni e anioni in cromatografia ionica è stata effettuata sulla base delle concentrazioni misurate nei campioni di prova RM_003 ed RM_004 (**tabella 5.5**), in particolare, rispetto a Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na, K, Mg e Ca.

La ripetibilità delle misure sulle singole porzioni di prova (CV_r) è risultata buona con valori pari a 1,8 % per entrambi i campioni analizzati da ISPRA.

Anche la riproducibilità è risultata accettabile, con un CV_R medio riferito alle tre porzioni di prova del medesimo campione di 4,8 % e 3,6 % per RM_003 e RM_004, rispettivamente.

Per quanto concerne i saggi biologici, nella **figura 11.1** sono rappresentati i valori medi di EC_{50} dei saggi effettuati con il batterio *Aliivibrio fischeri* sulle differenti porzioni di prova. I valori medi di ripetibilità e riproducibilità sono risultati piuttosto buoni per entrambi i campioni ($\text{CV}_r = 3,9\%$ e $\text{CV}_R = 2\%$ per RM_003; $\text{CV}_r = 4,9\%$ e $\text{CV}_R = 6,3\%$ per RM_004).

Nella **figura 11.2** sono rappresentati i valori di EC_{50} medi dei saggi biologici con *R. subcapitata* delle differenti porzioni di prova. I risultati ottenuti hanno evidenziato una significativa variabilità di risposta, considerando le prove effettuate sulla medesima porzione di prova, con valori medi di CV_r del 44,5 % per RM_004 e al 32,1 % per RM_003. La riproducibilità dei valori, considerando le porzioni di prova appartenenti al medesimo campione, è risultata invece accettabile ($\text{CV}_R = 11,8\%$ per RM_003 e 19,0 % per RM_004).

Fig 11.1 – Saggio biologico mediante *A. fischeri*: valori medi di EC₅₀ con relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni analizzati e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV, \%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

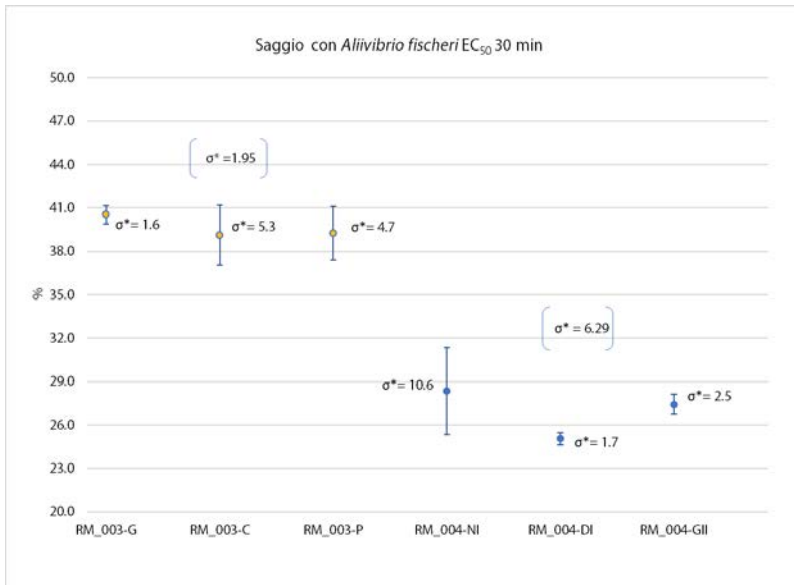
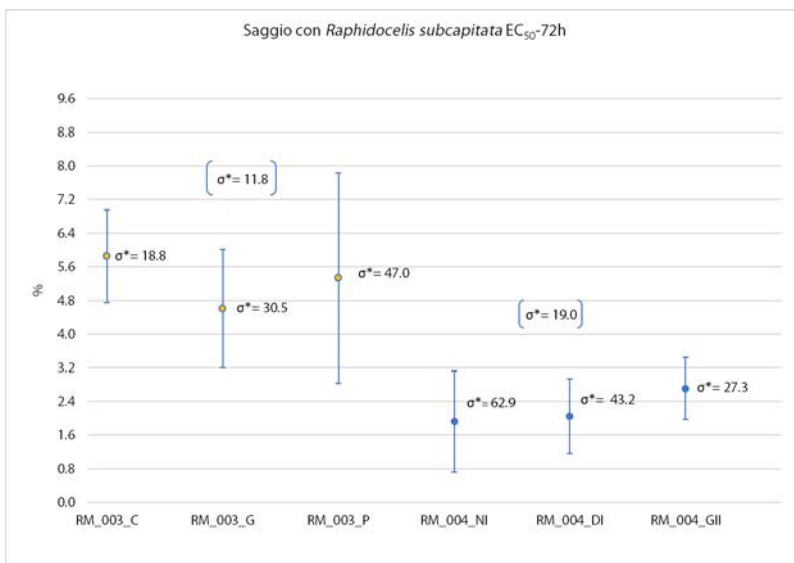


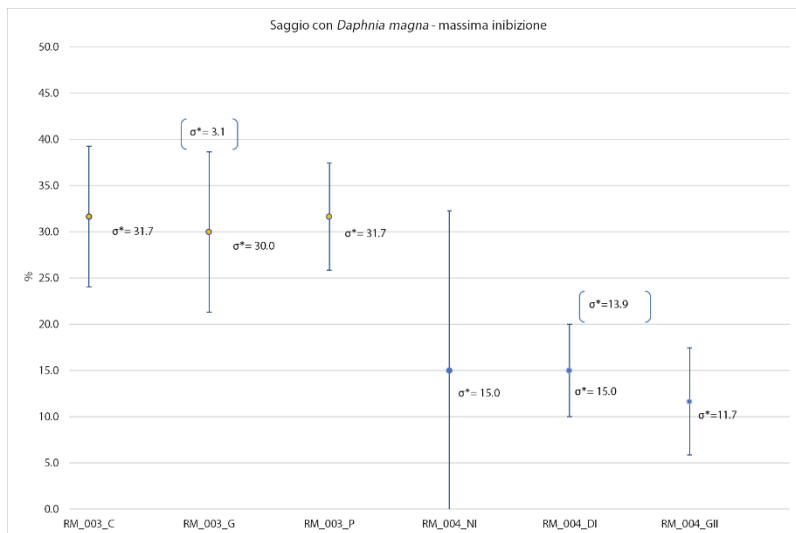
Fig 11.2 – Saggio biologico su *R. subcapitata*: valori medi di EC₅₀ con relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni analizzati e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV, \%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



Per quanto riguarda il crostaceo *Daphnia magna*, poiché i campioni di car-fluff si sono rivelati relativamente meno tossici rispetto alle altre specie-test, non raggiungendo

mai un effetto superiore al 50 % anche alla massima concentrazione saggiata, nella **figura 11.3** sono rappresentati i valori medi di immobilizzazione percentuale che, essendo risultati piuttosto omogenei, hanno prodotto un CV_R particolarmente basso (3,1 %) per RM_003, ovvero il campione di prova più tossico (effetto medio del 31 %), rispetto a RM_004, la cui tossicità media è risultata dell'11,3 %, escludendo il valore anomalo della prova sull'aliquota RM_004-NI (outlier).

Fig 11.3 – Saggio biologico su *D. magna*: valori medi di EC_{50} con relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni analizzati e coefficienti di variabilità (σ^* = CV_r % per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



11.3 Rifiuti provenienti da trattamento-biologico di rifiuti urbani indifferenziati (TMB)

L'elaborazione statistica è stata effettuata sulla base delle concentrazioni di Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+ misurate nei campioni di prova RM_008 ed RM_009 di cui alla **tabella 6.5**.

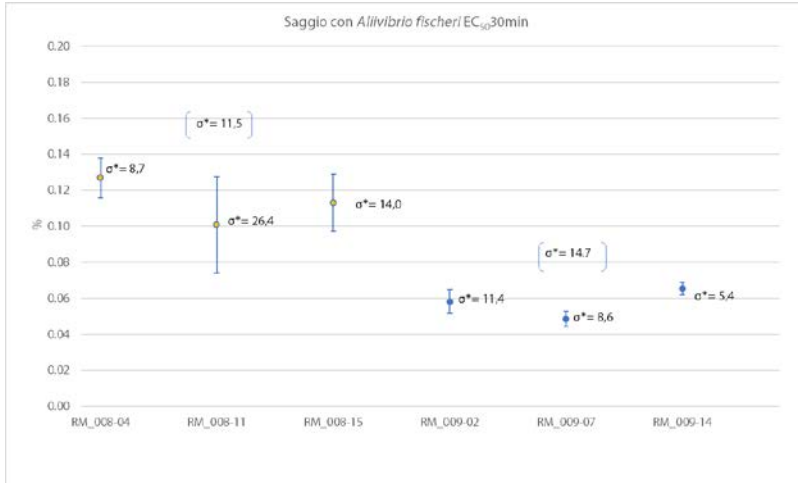
I valori di ripetibilità e riproducibilità per entrambi i campioni sono risultati mediamente molto buoni per tutti i parametri considerati (CV_r = 1,6 % per RM_008 e 2,1 % per RM_009; CV_R = 1,4 % per RM_008 e 2,3 % per RM_009).

Nella **figura 11.4** sono rappresentati i valori di EC_{50} % medi relativi al saggio mediante *A. fischeri* per le differenti porzioni di prova.

La tossicità dei campioni nei confronti del batterio è risultata decisamente elevata, con una EC_{50} media di 0,06 % per il campione RM_009 e di 0,11 % per RM_008. I valori di ripetibilità e riproducibilità sono risultati molto buoni per entrambi i campioni (CV_r

= 16,4 % per RM_008 e 8,4 % per RM_009; $CV_R = 11,5$ % per RM_008 e 14,7 % per RM_009).

Fig 11.4 – Saggio biologico su *A. fischeri*: valori medi di EC_{50} con relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni analizzati e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV_r$, % per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



Per il campione di prova RM_008 i valori di ripetibilità media è risultata buona ($CV_r = 10,7$ %) come pure la riproducibilità ($CV_R = 6,4$ %), mentre per effetto della presenza di un valore anomalo (outlier) rappresentato dalla porzione di prova RM_009-02, i valori di ripetibilità media ($CV_r = 44,3$ %) e di riproducibilità ($CV_R = 22,6$) del campione RM_009 sono risultati elevati.

Nella **figura 11.6** sono rappresentati i valori medi di immobilizzazione percentuale delle prove effettuate con *D. magna* sulle differenti porzioni di prova. Pur essendo la specie meno sensibile nell'ambito della batteria di saggi utilizzata, i campioni sono risultati piuttosto tossici, con una EC_{50} media di 18,8 % per RM_008 e 22,8 % per RM_009. I valori di ripetibilità media, ad esclusione della porzione di prova RM_008-15 ($CV_r = 58,7$ %), sono risultati ancora accettabili ($CV_r = 28,3$ %), mentre la riproducibilità è risultata ancora accettabile per il campione di prova RM_009 ($CV_R = 25,5$ %) e oltre il valore di accettabilità per il campione RM_008 ($CV_R = 39,7$ %).

Fig 11.5 – Saggio biologico con *R. subcapitata*: valori medi di EC₅₀ con relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV_r \%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

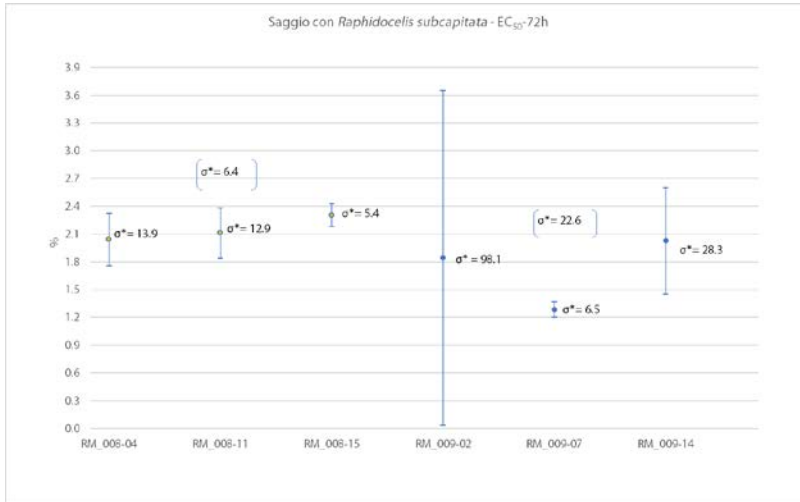
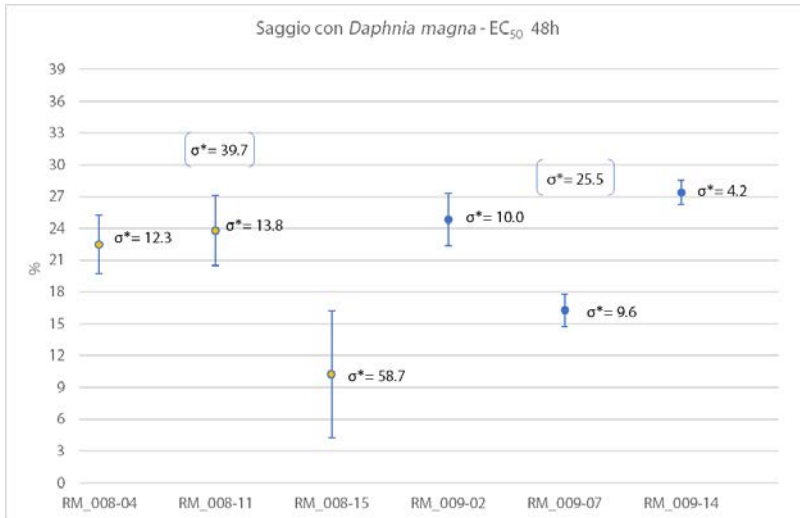


Fig 11.6 – Saggio biologico con *D. magna*: valori medi di EC₅₀ e relativo scarto tipo (s) delle singole porzioni di prova dei campioni e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV_r \%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



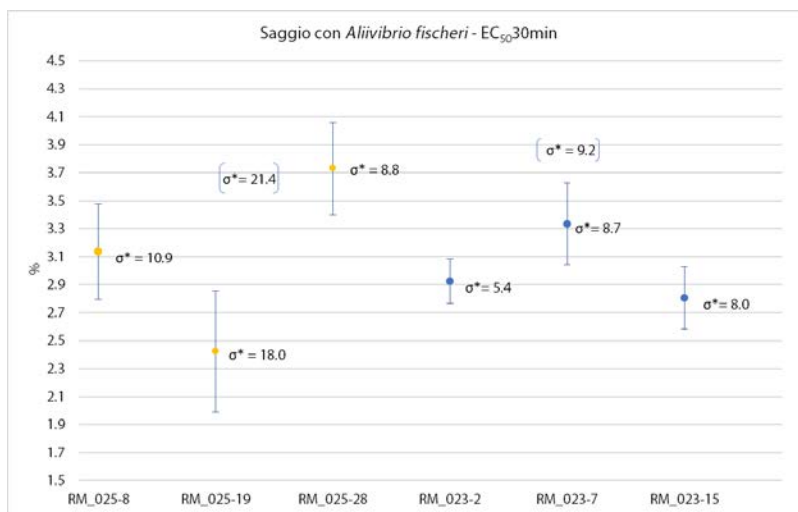
11.4 Ceneri pesanti e scorie da incenerimento di rifiuti urbani ed assimilati

Per questa categoria di rifiuti l'elaborazione statistica è stata effettuata sulla base dei risultati relativi ai campioni di prova RM_023 ed RM_025 su Cl^- e SO_4^{2-} analizzati da ISPRA in cromatografia ionica (**tabella 7.5**).

Sebbene i due campioni abbiano presentato un contenuto molto differente, soprattutto per quanto riguarda i cloruri, i valori di ripetibilità ($\text{CV}_r = 2\%$ per cloruri e $0,5\%$ per i solfati per il campione di prova RM_025; $\text{CV}_r = 4,5\%$ per cloruri e $2,1\%$ per solfati per RM_023) e di riproducibilità ($\text{CV}_R = 1,1\%$ per cloruri e $3,8\%$ per solfati per il campione di prova RM_025; $\text{CV}_R = 7,4\%$ per cloruri e $10,2\%$ per solfati per RM_023), sono risultati buoni o accettabili per entrambe.

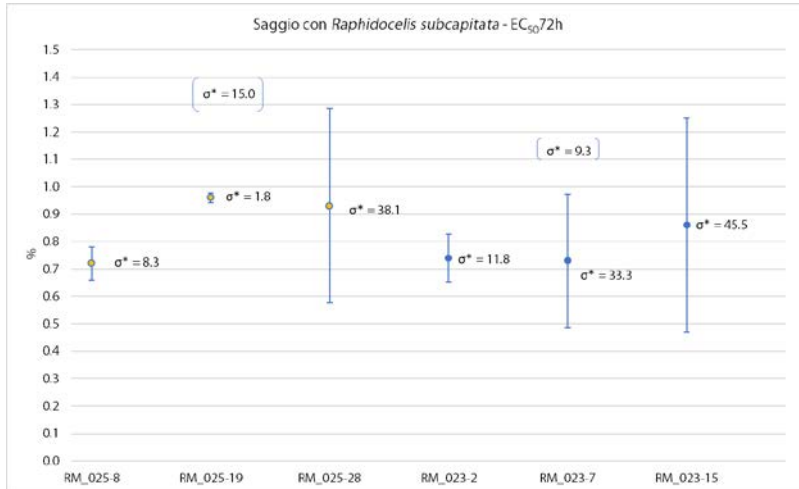
Nella **figura 11.7** sono rappresentati i valori di EC_{50} medi delle prove effettuate con *A. fischeri* sulle differenti porzioni di prova.

Fig 11.7– Saggio con *A. fischeri*: valori medi di EC_{50} e relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = \text{CVR} \%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CVR % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



I valori medi di ripetibilità sono risultati buoni per entrambi i campioni ($\text{CV}_r = 12,6\%$ per RM_025 e $\text{CV}_r = 7,4\%$ per RM_023) come pure i valori di riproducibilità ($\text{CV}_R = 21,4\%$ per RM_025 e $\text{CV}_R = 9,2\%$ per RM_023) sono risultati buoni o accettabili. Nella **figura 11.8** sono rappresentati i valori di EC_{50} medi delle prove effettuate con l'alga *R. subcapitata* sulle differenti porzioni di prova.

Fig 11.8– Saggio biologico con *R. subcapitata*: valori medi di EC₅₀ e relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV_r\%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

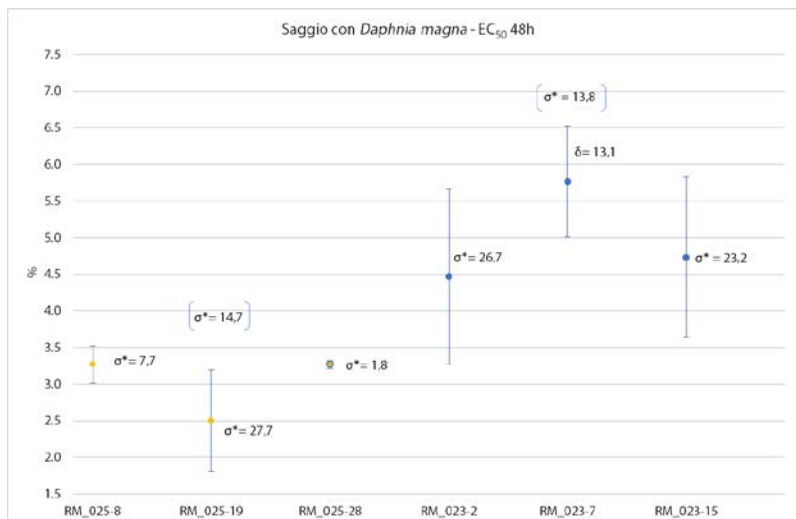


Nelle porzioni di prova RM_025-28, RM_023-7 e RM_023-15 è stata registrata una maggiore variabilità dei risultati, con la relativa ripetibilità associata superiore al valore del 30 % di accettabilità ($CV_r = 38,1\%$ per RM_025-28; $CV_r = 33,3\%$ per RM_023-7 e $CV_r = 45,5\%$ per RM_023-15). Una buona ripetibilità, invece, è derivata dalle prove che hanno interessato le porzioni di prova RM_025-8 ($CV_r = 8,3\%$), RM_025-19 ($CV_r = 1,8\%$) e RM_023-2 ($CV_r = 11,8\%$); mentre, in termini di riproducibilità i valori sono risultati accettabili per entrambi i campioni ($CV_R = 15,0\%$ per RM_025 e $9,3\%$ per RM_023).

Nella **figura 11.9** sono rappresentati i valori di EC₅₀ medi dei saggi effettuati con *Daphnia magna*.

I risultati ottenuti evidenziano una ripetibilità mediamente buona o accettabile per entrambi i campioni ($CV_r = 12,4\%$ per il campione RM_025 e 21% per RM_023). Considerando i singoli campioni di prova RM_025-19 ($CV_r = 27,7\%$), RM_023-2 ($CV_r = 26,7\%$) e RM_023-15 ($CV_r = 23,2\%$) i valori di ripetibilità sono risultati inferiori 30 % e quindi ancora accettabili. La riproducibilità ottenuta comparando i valori delle porzioni di prova appartenenti al medesimo campione è risultata buona in entrambi i casi, con un $CV_R = 14,7\%$ per il campione RM_025 e $13,8\%$ per RM_023.

Fig 11.9 – Saggio biologico con *D. magna*: valori medi di EC₅₀ e relativo scarto tipo delle singole porzioni di prova dei campioni e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CV_r\%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



11.5 Ceneri leggere da incenerimento di rifiuti urbani ed assimilati

L'elaborazione statistica per anioni e cationi è stata effettuata sulla base dei risultati relativi ai campioni di prova RM_020 e RM_031 derivanti dall'analisi di cloruri e solfati (**tabella 8.5**). In questo caso i valori sono risultati significativamente variabili e in genere superiori al limite di riferimento. La ripetibilità per RM_020 sia per Cl⁻ (CV_r = 6,3 %) che per i SO₄⁼ (CV_r = 4,3 %) è risultata, infatti, superiore al 3 %, così come per RM_031 (CV_r = 11,7 % per i cloruri e 10,3 % per i solfati).

I valori di riproducibilità sono risultati invece inferiore alla soglia di riferimento del 10 % sia per i cloruri che per i solfati.

Nelle **figure 11.10** e **11.11** sono rappresentati i valori di EC₅₀ medi delle prove effettuate su *A. fischeri*.

La ripetibilità è risultata buona per entrambi i campioni con valori medi di CV_r = 5,2 % per RM_020 e 15,4 % per RM_031). La riproducibilità ottenuta confrontando i valori di tutte le prove effettuate su ciascun campione è risultata buona per RM_020 con un CV_R = 8,7 % e accettabile per RM_031 (CV_R = 22,8 %).

Fig 11.10 – Saggio biologico mediante *A. fischeri*: valori medi di EC₅₀ e relativo scarto tipo delle porzioni di prova del campione RM_020 e coefficienti di variabilità (σ^* = CV_r% per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R% per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

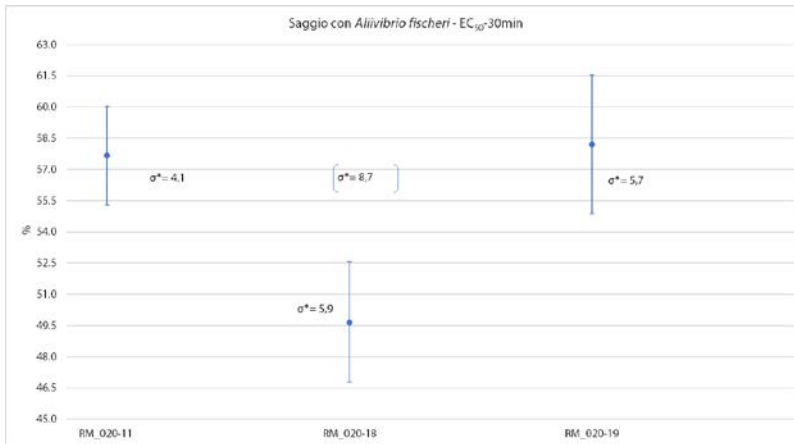
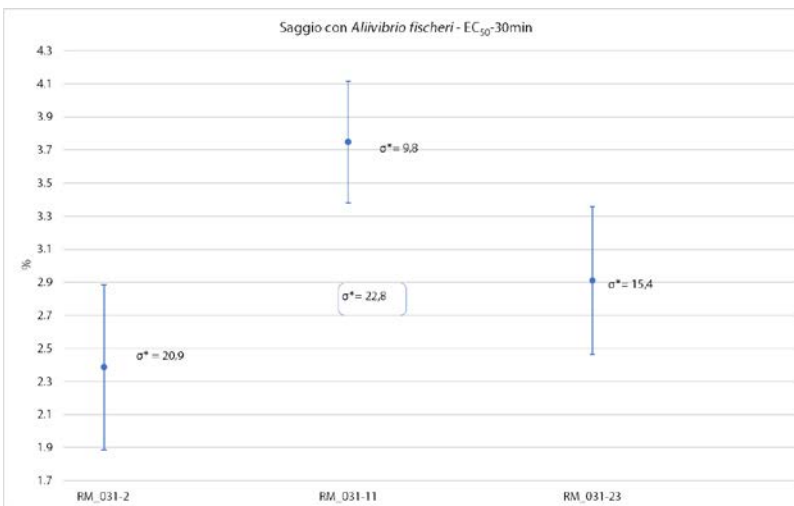


Fig 11.11 – Saggio biologico mediante *A. fischeri*: valori medi di EC₅₀ e scarto tipo delle porzioni di prova del campione RM_031 e coefficienti di variabilità (σ^* = CV_r% per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R% per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



Nelle **figure 11.12** e **11.13** sono rappresentati i valori di EC₅₀ medi delle prove effettuate con l'alga *R. subcapitata* sulle differenti porzioni di prova. La ripetibilità è risultata buona per entrambi i campioni, con valori medi di CV_r = 10,3 % per RM_020 e 11,5 % per RM_031; la riproducibilità ottenuta confrontando i valori di tutte le prove effettuate su ciascun campione è risultata anch'essa buona (CV_R = 3,8 % per RM_020 e 14,0 % per RM_031).

Fig 11.12 – Saggio biologico con *R. subcapitata*: valori medi di EC₅₀ e scarto tipo delle porzioni di prova del campione RM_020 e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CVr\%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CVR % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

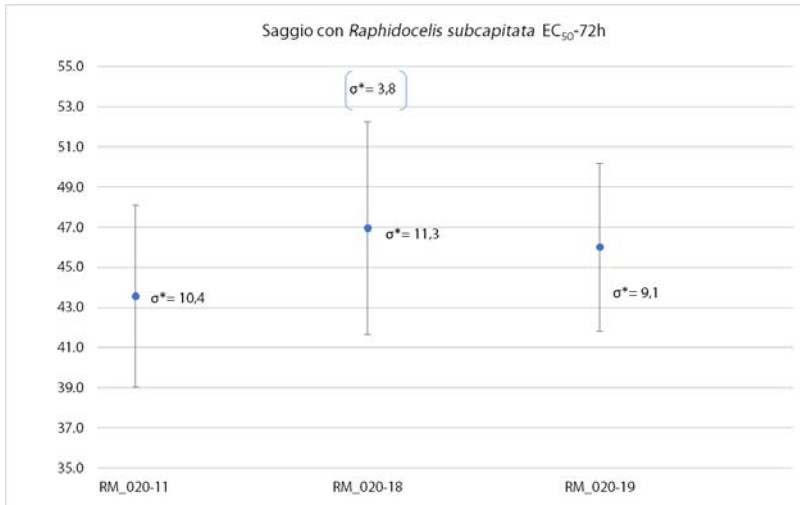
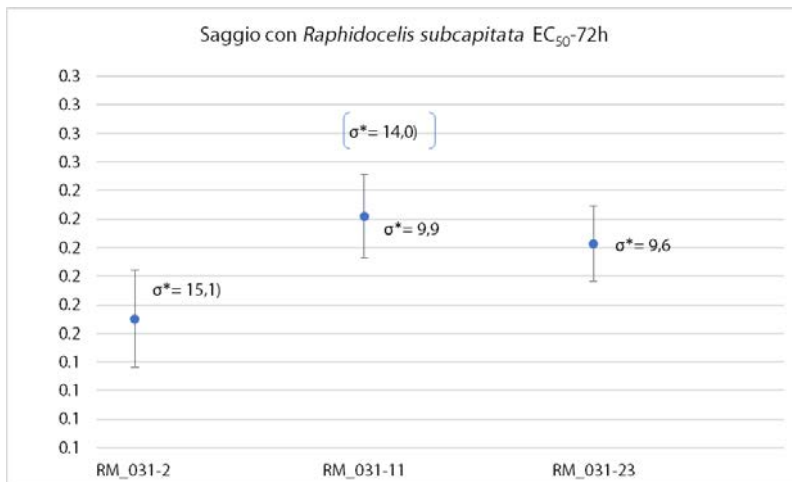


Fig 11.13 – Saggio biologico mediante *R. subcapitata*: valori medi di EC₅₀ e scarto tipo delle porzioni di prova del campione RM_031 e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = CVr\%$ per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CVR % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



Nelle figure 11.14 e 11.15 sono rappresentati i valori di EC₅₀ medi delle prove effettuate sulle differenti porzioni di prova.

Fig 11.14 – Saggio biologico mediante *D. magna*: valori medi di EC₅₀ e relativo scarto tipo delle porzioni di prova del campione RM_020 e coefficienti di variabilità (σ^* = CV_r % per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

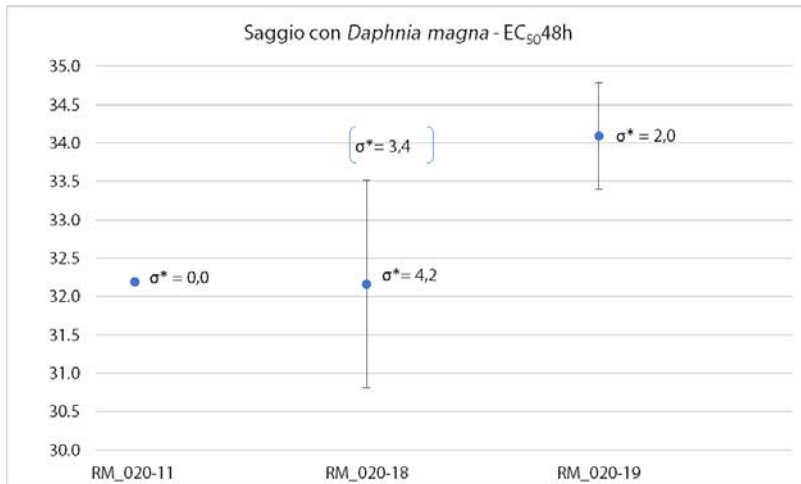
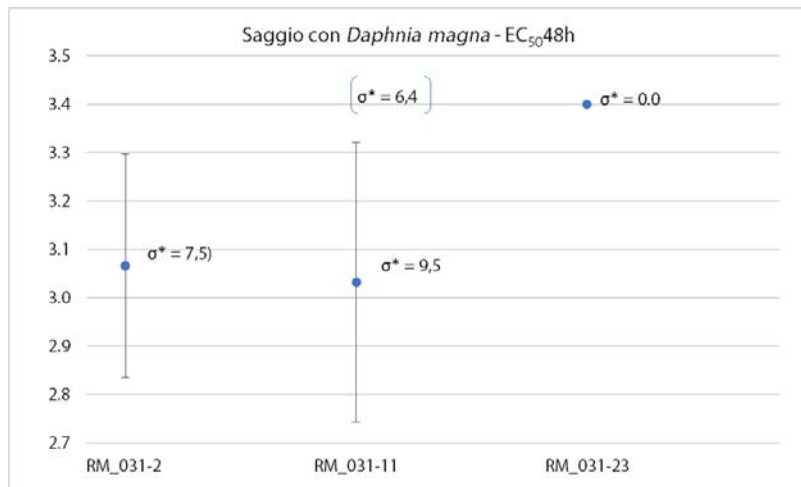


Figura 11.15 – Saggio biologico mediante *D. magna*: valori medi di EC₅₀ e relativo scarto tipo delle porzioni di prova del campione RM_031 e coefficienti di variabilità (σ^* = CV_r % per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



Confrontando i valori di EC₅₀ dei saggi eseguiti sulla singola porzione di prova, la ripetibilità media per entrambi i campioni è risultata piuttosto buona con un CV_r = 2,1 % per RM_020 e 5,7 % per RM_031, così come la riproducibilità, con un CV_R = 3,4 % per RM_020 e 6,4% per RM_031.

11.6 Fanghi da trattamento di acque reflue industriali

L'elaborazione statistica dei dati relativi ai cationi e anioni è stata effettuata sulla base dei risultati ottenuti dai campioni RM_018 ed RM_019 analizzati da ISPRA e presentati in **tabella 9.5**. Le determinazioni sono state effettuate per Cl^- , NO_3^- (solo per il campione RM_018), SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+ .

I valori di ripetibilità e riproducibilità sono risultati buoni per la maggior parte degli analiti, con un valore medio di ripetibilità (CV_r) di 1,8 % per il campione RM_018 e 3,3 % per RM_019. Per quanto riguarda la ripetibilità delle misure, invece, i valori corrispondenti di CV_R sono stati di 5,8 % e 3,5% per il campione RM_018 e RM_019, rispettivamente.

Nella **figura 11.16** sono rappresentati i valori medi di massima inibizione della bioluminescenza con *A. fischeri* ottenuti sulle differenti porzioni di prova.

I valori medi di ripetibilità (CV_r) sono risultati buoni per entrambi i campioni e pari a 12,5 % e 9,2 % per il campione RM_018 e RM_019, rispettivamente; la riproducibilità è risultata buona per il campione RM_019 ($\text{CV}_R = 10,3$ %), accettabile per il campione RM_018 ($\text{CV}_R = 28,2$). Nella **figura 11.17** sono rappresentati in grafico i valori di EC_{50} medi delle prove effettuate su *R. subcapitata* sulle differenti porzioni di prova.

Fig 11.16– Saggio biologico mediante *A. fischeri*: valori medi di EC_{50} e scarto tipo delle porzioni di prova dei campioni RM_018 e RM_019 e coefficienti di variabilità ($\sigma^* = \text{CV}_r$ % per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).

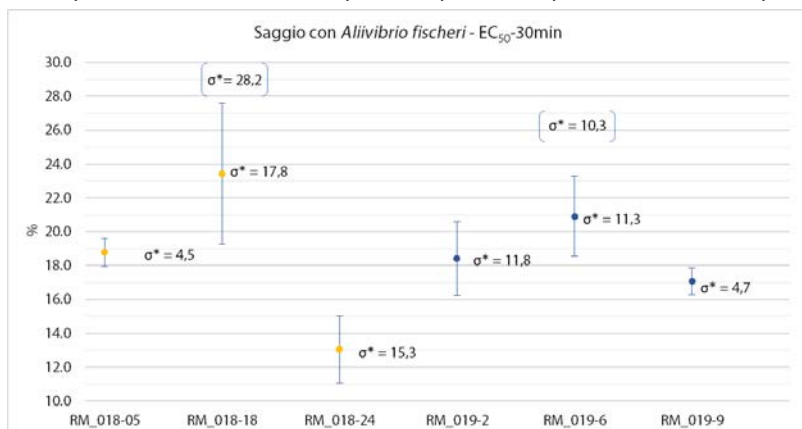
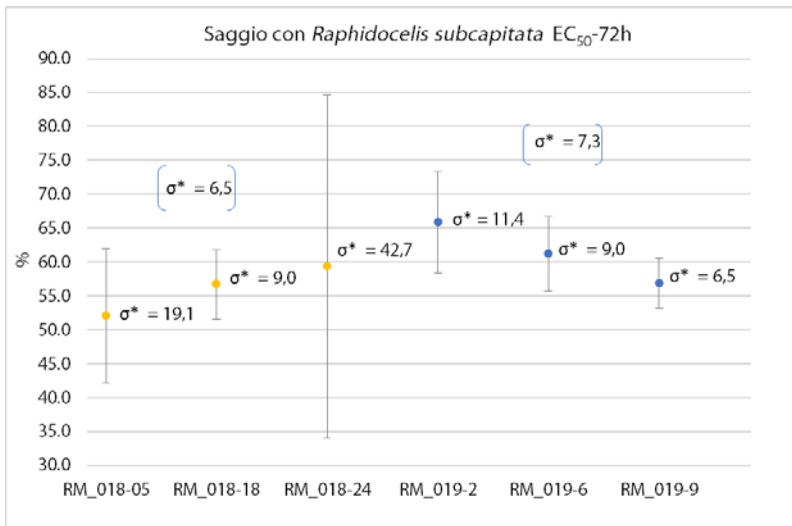


Fig 11.17 – Saggio biologico mediante *R. subcapitata*: valori medi di EC₅₀ con il relativo scarto tipo delle porzioni di prova dei campioni RM_018 e RM_019 con i relativi coefficienti di variabilità (σ^* = CV_r, % per ciascuna porzione di prova; σ^* in parentesi = valore di CV_R % per le tre porzioni di prova di ciascun campione).



La ripetibilità dei valori è risultata in generale molto buona per tutte le singole porzioni di prova, ad esclusione di RM_018-24 (CV_r = 42,7 %) per effetto di un valore anomalo (outlier) che ha reso la ripetibilità media del campione solo accettabile (CV_r = 23,6 %). Il valore medio di ripetibilità del campione RM_019 è risultato invece molto buono (CV_r = 9,0 %). Riguardo la riproducibilità essa è risultata buona per entrambi i campioni con valori di CV_R di 6,5 % per il campione RM_018 e 7,3 % per RM_019.

11.7 Conclusioni

In linea generale, sulla base delle elaborazioni effettuate ai precedenti paragrafi su anioni, cationi e saggi ecotossicologici, si può desumere che la procedura adottata per la preparazione dei campioni ha consentito di ottenere singoli campioni di prova che restituiscono valori di ripetibilità (CV_r: variazione nell'ambito delle repliche di ciascuna porzione di prova) e di riproducibilità (CV_R: variazione tra singoli campioni di prova appartenenti al medesimo campione) buona e in alcuni casi elevata.

Invece, non sempre è stata osservata una ripetibilità accettabile tra campioni provenienti dal medesimo lotto di campionamento le cui fasi di preparativa sono state condotte in laboratori differenti: in questo caso con i dati a disposizione non è stato possibile individuare l'origine di tale variabilità.

12 Criteri per la determinazione della caratteristica HP14 “ecotossico” per i rifiuti

12.1 Considerazioni generali

La normativa nazionale che disciplina la classificazione dei rifiuti è molto articolata e complessa ed è strettamente correlata alla legislazione europea in materia di classificazione, etichettatura e imballaggio delle sostanze e delle miscele pericolose, ovvero dal Reg. (CE) 2008/1272 (Regolamento CLP) e dal Reg. (CE) 2008/440, che istituisce dei metodi di prova ai sensi del Reg. (CE) n. 1907/2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (Regolamento REACH).

Il regolamento CLP si basa sul sistema mondiale armonizzato di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche (GHS - *Globally Harmonized System of classification and labelling of Chemicals*) delle Nazioni Unite (UN, 2002) e ha l'obiettivo di garantire che i lavoratori e i consumatori dell'Unione Europea siano chiaramente informati dei pericoli connessi con le sostanze chimiche e che gli stessi pericoli siano descritti ed etichettati allo stesso modo in tutti i paesi comunitari.

I riferimenti normativi europei relativi ai rifiuti sono, invece, rappresentati dalla Direttiva 2008/98/CE, il cui allegato III è stato interamente sostituito dal Reg. (UE) 2014/1357, dalla Decisione 2000/532/CE, modificata da ultimo dalla Decisione 955/2014/UE e infine, dal Reg. (UE) 997/2017 di modifica dell'allegato III alla Direttiva 2008/98/CE relativamente ai criteri per l'attribuzione della caratteristica di “pericolo ecotossico” HP14.

Quest'ultimo regolamento interviene a completare l'iter di aggiornamento della normativa europea sulla classificazione dei rifiuti. L'applicazione dei criteri del CLP per la classificazione e caratterizzazione dei rifiuti ha quindi l'obiettivo di uniformare i criteri di individuazione delle sostanze pericolose e renderli omogenei rispetto ai sistemi di classificazione previsti dalle differenti normative applicabili all'etichettatura (CLP), alla registrazione (REACH) ed al trasporto delle sostanze e delle merci pericolose (UN ADR, 2023).

Ciò premesso, occorre evidenziare che l'applicazione dei criteri CLP per la classificazione ecotossicologica dei rifiuti pone alcuni problemi applicativi che nemmeno l'emanazione del Reg. (UE) 997/2017 ha risolto.

Ad oggi, infatti, tale Regolamento stabilisce per la determinazione della caratteristica HP14 il metodo cosiddetto “convenzionale” o “metodo delle sommatorie” che prevede l'individuazione delle sostanze classificate pericolose per l'ambiente acquatico ai sensi del regolamento CLP, della concentrazione nel rifiuto di tali sostanze (come contenuto totale) e la loro sommatoria, al fine di stabilire se un rifiuto è classificabile come “ecotossico” o meno. L'applicazione del metodo convenzionale

richiede che vengano quantificate le concentrazioni di tutti i contaminanti rilevanti, operazione non semplice per matrici caratterizzate da un'estrema variabilità ed eterogeneità di composizione come i rifiuti. Questo metodo, inoltre, non tiene conto di tutti i meccanismi e le dinamiche che possono intervenire ad influenzare la solubilizzazione dei contaminanti e la loro relativa biodisponibilità.

Il Regolamento (CE) 997/2017 consente l'utilizzo di metodi di prova per attribuire la caratteristica di pericolo HP14, tuttavia, come meglio specificato in premessa al presente volume, la Commissione Europea demanda ai singoli Stati Membri la decisione, "caso per caso", in merito *"all'accettabilità e all'interpretazione dei risultati derivanti dalla caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti che utilizzano biotest, ivi incluso, se del caso, considerazioni sulla biodisponibilità e bioaccessibilità."*

12.2 Metodologie per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti

A livello bibliografico le pubblicazioni relative all'identificazione delle caratteristiche ecotossicologiche dei rifiuti non sono numerose e gli approcci sperimentali sono spesso differenti, con risultati non facilmente confrontabili tra loro. Inoltre, le tipologie di rifiuti analizzati sono abbastanza limitate e questo non consente di trarre sempre conclusioni attendibili sull'adeguatezza dei metodi utilizzati e sulla loro applicabilità su ampia scala.

Gli approcci metodologici alla classificazione ecotossicologica dei rifiuti sono sostanzialmente di due tipi: da una parte le procedure che seguono le indicazioni della EN 14735 (EN, 2005) e le norme correlate (paragrafo 2), dall'altra quello che possiamo brevemente definire come *"metodo CLP"*, ovvero, quello che deriva dall'adattamento dei criteri che fanno riferimento alle procedure per la classificazione delle sostanze come le linee guida OECD n. 23 (OECD, 2019) e n. 29 (OECD, 2001), i metodi di prova del Reg. (CE) 2008/440, la cui applicazione è stata dettagliata nella linea guida SNPA sulla classificazione dei rifiuti (SNPA, 2020).

Entrambi gli approcci hanno aspetti di criticità e limiti applicativi, ma quello basato sulla norma EN 14735 è certamente un protocollo più cautelativo che vanta un consolidato percorso di standardizzazione e un insieme di risultati analitici che attualmente possono garantire una maggiore affidabilità, oltre ad essere stato sviluppato specificatamente per i rifiuti.

Il vantaggio di determinare l'ecotossicità di un rifiuto secondo il metodo CLP è indubbiamente quello di armonizzare la caratterizzazione con altri sistemi di classificazione, ad esempio con il trasporto delle sostanze pericolose cui sono soggetti anche i rifiuti (ADR), con la normativa sugli impianti a rischio di incidente rilevante (direttiva Seveso), cui alcuni impianti di gestione dei rifiuti possono essere soggetti o con la normativa sui prodotti (REACH) che, qualora un rifiuto cessi di essere tale (End of Waste), potrebbe trovarvi applicazione.

Al di là dell'approccio, vi è comunque una sostanziale condivisione tra gli esperti circa il ruolo dei saggi biologici come efficace strumento per determinare l'ecotossicità di una matrice complessa come i rifiuti, potendo rilevare anche effetti cumulativi o sinergici dovuti alla compresenza di miscele complesse di contaminanti.

Il lavoro più importante di standardizzazione dei metodi per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti a livello europeo, è stato svolto nell'ambito del gruppo tecnico WG7 del CEN/TC 292 (*Characterization of waste - Ecotoxicological properties*) che ha portato nel 2005 alla pubblicazione della norma EN 14735 (*Characterization of waste Preparation of waste samples for ecotoxicity tests*), ad oggi probabilmente l'unico riferimento tecnico sufficientemente dettagliato per la caratterizzazione ecotossicologica di differenti tipologie di rifiuti (granulari, monolitici, fanghi, liquidi miscibili e non miscibili con acqua, lisciviati da rifiuti solidi).

Il lavoro più completo di verifica dell'applicazione di un protocollo standardizzato per la definizione delle caratteristiche ecotossicologiche dei rifiuti è stato svolto nel 2005, con il circuito internazionale organizzato dall'Agenzia tedesca per l'ambiente (UBA), con il supporto dell'Istituto federale per la ricerca sui materiali (BAM - Federal Institute for Materials Research and Testing), l'Università di Scienze Applicate (University of Applied Sciences (FH) Giessen-Friedberg) e ECT Oekotoxikologie (Floersheim, Germany), a cui hanno partecipato 64 laboratori (tra cui anche ISPRA), appartenenti a 14 differenti paesi europei, oltre ad uno statunitense, in rappresentanza di università, istituti di ricerca pubblici e laboratori privati (Moser & Römbke, 2009). L'obiettivo principale del circuito è stato la definizione di una batteria di test per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti (HP14), utilizzando come protocollo di riferimento lo standard EN 14735:2005.

Nello specifico gli aspetti indagati hanno interessato:

- la validazione delle procedure previste dalla EN 14735 per la preparazione dei campioni di rifiuti da sottoporre ad analisi;
- la valutazione dell'idoneità dei saggi ecotossicologici in termini di fattibilità tecnica e sensibilità;
- la valutazione del livello di incertezza dei risultati per i differenti saggi;
- la formulazione di indicazioni operative finalizzate alla corretta esecuzione dei protocolli dei saggi ecotossicologici in condizioni routinarie.

Nell'ambito del circuito sono state analizzate tre tipologie di rifiuti con diversa contaminazione:

- ceneri pesanti da incenerimento di rifiuti urbani;
- suolo contaminato da idrocarburi policiclici aromatici;

- miscela di rifiuti legnosi trattata con impregnanti contenenti rame.

La preparazione dei campioni di prova è stata eseguita dal BAM con verifica dell'omogeneità, mentre la preparazione dei lisciviati è stata eseguita dai singoli laboratori secondo procedure standardizzate conformi alla norma europea EN 12457-2.

Per l'esecuzione del circuito è stata individuata una batteria di saggi biologici di base ed una serie di saggi integrativi per valutarne la fattibilità e la sensibilità. (**tabella 12.1**).

L'interconfronto ha consentito di verificare alcuni degli aspetti critici correlati alla valutazione ecotossicologica dei rifiuti. In particolare:

- la preparazione del campione;
- le procedure di lisciviazione;
- la ripetibilità e riproducibilità dei risultati analitici;
- l'interpretazione dei risultati.

Sono state condotte prove di lisciviazione con differenti modalità per verificare il comportamento dei campioni nelle diverse condizioni: prove di lisciviazione in batch (EN 12457-2), a pH variabile - EN 14429 - (EN, 2015) e prove di percolazione a flusso ascendente - EN 14405 (EN, 2017) per verificare il comportamento dei contaminanti rilevanti ed eventuali relazioni con i risultati delle prove ecotossicologiche.

Tab 12.1 – Saggi biologici impiegati nell'interconfronto UBA.

Batteria di saggi biologici di base		
Saggio su lisciviato	Norma tecnica	Specie
Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae	ISO 8692	<i>Desmodesmus subspicatus</i>
		<i>Raphidocelis subcapitata</i>
Determination of the inhibition of the mobility of <i>Daphnia magna</i> Straus (Cladocera, Crustacea) -- Acute toxicity test	ISO 6341	<i>Daphnia magna</i> Straus
Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test)	ISO 11348-1/2/3	<i>Aliivibrio fischeri</i>
Saggi su matrice solida		
Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants	ISO 11268-1	<i>Eisenia fetida</i> ,
		<i>Eisenia andrei</i>
Soil quality - Effects of pollutants on earthworms - Part 1: Determination of acute toxicity using artificial soil substrate	ISO 11268-2	<i>Avena sativa</i>
		<i>Brassica rapa</i>

Saggi biologici integrativi		
Saggio su lisciviato	Norma tecnica	Specie
Water quality - Determination of the toxic effect of water constituents and wastewater on duckweed (<i>Lemna minor</i>)- Duckweed growth inhibition test	ISO 20079	<i>Lemna minor</i>
Determination of chronic toxicity to <i>Brachionus calyciflorus</i> in 48 h - population growth inhibition test	ISO 20666	<i>Brachionus calyciflorus</i>
Water quality - <i>Pseudomonas putida</i> growth inhibition test (Pseudomonas cell multiplication inhibition test)	ISO 10712	<i>Pseudomonas putida</i>
Determination of chronic toxicity to <i>Ceriodaphnia dubia</i>	ISO 20665	<i>Ceriodaphnia dubia</i>
Determination of the genotoxicity of water and wastewater using the umu test	ISO 13829	<i>Salmonella typhimurium</i>
Saggi su matrice solida	Norma tecnica	Specie
Inhibition of reproduction of <i>Collembola (Folsomia candida)</i> by soil contaminants	ISO 11267	<i>Folsomia candida</i>
Effects of pollutants on earthworms Determination of effects on reproduction of <i>Eisenia fetida/Eisenia andrei</i>	ISO 11268-2	<i>Eisenia fetida,</i>
		<i>Eisenia andrei</i>
Effects of contaminants on <i>Enchytraeidae (Enchytraeus sp.)</i> - Determination of effects on reproduction	ISO 16387	<i>Enchytraeus albidus,</i> <i>Enchytraeus crypticus</i>
Soil quality - Avoidance test for testing the quality of soils and effects of chemicals on behaviour - Part 1: Test with earthworms (<i>Eisenia fetida</i> and <i>Eisenia andrei</i>)	ISO 17512-1	<i>Eisenia fetida,</i>
		<i>Eisenia andrei</i>
Determination of the inhibition of dehydrogenase activity of <i>Arthrobacter globiformis</i> (Solid contact test using the redox dye resazurine)	ISO 18187	<i>Arthrobacter globiformis</i>

L'elaborazione statistica dei risultati analitici ha messo in evidenza come la preparazione del campione solido ed in particolare le procedure di riduzione granulometrica, le condizioni di lisciviazione ed in particolare il rapporto L/S e il pH, la standardizzazione e le condizioni di esecuzione dei saggi (capacità dell'operatore e condizioni ambientali), sembrano essere i fattori che contribuiscono maggiormente alla variabilità analitica sui quali, quindi, occorre porre particolare attenzione. Al tempo stesso, considerando l'elevato numero di laboratori partecipanti e la qualità dei risultati ottenuti (basso numero di outlier, basso livello di valori statistici anomali), lo studio ha dimostrato che le procedure, i saggi e le indicazioni della norma EN 14735 rappresentano, in associazione alla caratterizzazione chimica, uno strumento adatto alla valutazione ecotossicologica dei rifiuti in condizioni di routine, applicabile ai rifiuti granulari, in particolare quelli caratterizzati da contaminanti inorganici.

La batteria di saggi individuata, infine, risponde a criteri di fattibilità tecnica (rapidità e semplicità di esecuzione, buona sensibilità), sostenibilità economica (costo relativamente contenuto) ed affidabilità (elevato livello di standardizzazione).

Sull'applicazione dei metodi ecotossicologici per i rifiuti secondo i criteri previsti per la determinazione delle sostanze pericolose per l'ambiente acquatico, ovvero, quelli del regolamento CLP e quindi anche sull'applicazione dei limiti per i contaminanti previsti, non vi sono esperienze consolidate, né una sufficiente bibliografia che consenta di verificarne l'applicabilità pratica. I rifiuti, infatti, non sono facilmente omologabili né al concetto di sostanze, né a quello di miscela, né il loro comportamento può essere derivato semplicemente dalle caratteristiche delle singole sostanze che li compongono, essendo una matrice composita e variabile.

La principale criticità, laddove si intenda utilizzare saggi ecotossicologici per determinare la pericolosità per l'ambiente acquatico, risiede nella necessità di far riferimento ai limiti previsti per la concentrazione delle sostanze pericolose prevista dal regolamento CLP. In breve ciò significa dover eseguire prove di lisciviazione con rapporto L/S molto elevati (10.000 : 1 - 1.000.000 : 1) che, nel caso dei rifiuti, pone in prima istanza una questione rilevante circa la rappresentatività della porzione di prova.

In letteratura si trovano alcune interessanti esperienze di applicazione dei criteri CLP ai rifiuti ed in particolare alle ceneri pesanti da incenerimento rifiuti (IBA - Inceneration Bottom Ash), condotte nel periodo 2011 - 2014 da ricercatori del Dipartimento di Scienze Ambientali Applicate dell'Università di Stoccolma, dell'Istituto Geotecnico Svedese e dall'Istituto Svedese di Ricerca Ambientale (Stiernström et al., 2016). Gli obiettivi sviluppati nell'ambito di questa ricerca sono stati i seguenti:

- la definizione di un approccio ecotossicologico per la definizione della pericolosità per l'ambiente acquatico delle IBA;
- analizzare gli elementi che determinano l'ecotossicità nei lisciviati da IBA;
- l'influenza delle condizioni di lisciviazione (pH, rapporto L/S e granulometria delle particelle).

L'obiettivo più rilevante è stato quello di analizzare gli elementi che contribuiscono a determinare l'ecotossicità delle IBA e come questi vengano influenzati dalle condizioni di lisciviazione (rapporto L/S, pH, granulometria del campione).

A tal fine sono state analizzate dieci tipologie di IBA e fly-ash provenienti da impianti operativi sul territorio svedese, utilizzando differenti metodi di lisciviazione. I lisciviati sono stati caratterizzati sia dal punto di vista chimico che tramite saggi ecotossicologici.

La valutazione dei parametri di lisciviazione è stata verificata in diverse condizioni:

-
- con test in batch secondo EN 14735-2 e a pH statico;
 - a diversa granulometria dei campioni (< 4 mm, <1 mm e < 0,125 mm);
 - a differenti pH del lisciviante (a pH 10 non corretto e a pH neutro);
 - a differenti rapporti L/S.

I lisciviati, caratterizzati sia dal punto di vista chimico che ecotossicologico, sono stati ottenuti sia con un test in batch in conformità alla norma EN 14735, sia con un test in colonna in conformità alla norma EN ISO 21268-3 (EN ISO, 2009), applicabile alla matrice suolo e a matrici simili al suolo modificato secondo Gamst (Gamst et al., 2007), per la determinazione dei contaminanti organici non volatili.

Sui lisciviati sono stati effettuati i seguenti saggi:

- saggio di inibizione della bioluminescenza con *Aliivibrio fischeri*,
- saggio di inibizione della crescita algale con *Raphidocelis subcapitata*;
- saggio acuto e saggio cronico di sviluppo larvale con il crostaceo *Nitokra spinipes*;
- saggio embrionale con *Danio rerio* (Fish Embryo Test).

Sono state effettuate analisi chimiche sui campioni tal quali e sugli eluati.

In estrema sintesi, le conclusioni del lavoro sono state:

- la valutazione ecotossicologica per le IBA e le fly-ash basata sul metodo convenzionale, ovvero, sulla determinazione del contenuto totale dei contaminanti rilevanti per l'ambiente acquatico, sovrastima (ipotesi molto conservativa) la pericolosità dei campioni, se confrontata con le concentrazioni dei contaminanti nei lisciviati e i risultati dei saggi ecotossicologici;
- affinché i risultati delle prove di lisciviazione possano essere posti in relazione con i criteri previsti dal CLP, è necessario che le prove siano condotte a rapporto L/S più elevati di quelli previsti dalla EN 14735. Ciò, indubbiamente, rende la classificazione meno conservativa ma coerente con la legislazione sulle sostanze chimiche;
- nei saggi di lisciviazione ottenuti con bassi rapporti L/S vengono solubilizzate in elevata quantità sostanze non classificate come pericolose per l'ambiente acquatico nell'ambito della normativa CLP (in particolare K), che influenzano in modo significativo la tossicità dei lisciviati. Ciò potrebbe determinare una classificazione di pericolo non corretta che non avrebbe una corrispondente prospettiva di rischio a lungo termine.

In conclusione, possiamo brevemente riassumere gli aspetti più rilevanti del problema:

- Entrambe le metodologie descritte, come pure l'applicazione del metodo convenzionale, presentano aspetti critici.
- L'applicazione del metodo delle sommatorie previsto dal Regolamento (CE) 997/2017 conduce ad una sovrastima dell'effetto ecotossicologico ed inoltre,

richiederebbe la determinazione della speciazione chimica dei contaminanti, fondamentale per una corretta stima del livello di tossicità per gli organismi.

- La valutazione ecotossicologica con i criteri CLP richiede l'esecuzione di prove di lisciviazione con rapporti L/S elevati. Ciò pone problemi tecnicamente complessi dal punto di vista esecutivo, oltre alla difficoltà di garantire un'adeguata rappresentatività del campione, quando si utilizzino porzioni di prova molto piccole (1, 10 e 100 mg) di una matrice estremamente variabile come i rifiuti.
- Studi sull'applicazione dei criteri CLP ai rifiuti sono stati effettuati solo su IBA e fly-ash, mentre non vi sono dati consolidati in merito all'applicazione su altre tipologie di rifiuti che, in molti casi, sono più complesse (car-fluff, rifiuti da TMB, ecc.).
- Il raggiungimento di un livello accettabile di ripetibilità e riproducibilità delle procedure è estremamente arduo da ottenere, utilizzando rapporti L/S superiori a 1.000 (ovvero con una porzione di prova inferiore a 1 g).

Per quanto riguarda l'applicazione delle procedure previste dalla norma tecnica EN 14735, la questione relativa all'eventuale effetto dovuto alla presenza di sostanze non classificate come pericolose per l'ambiente acquatico dalla normativa CLP dovrebbe essere oggetto di specifici approfondimenti, in quanto potrebbero condurre ad una "non corretta" classificazione ecotossicologica.

Al di là delle differenti proposte metodologiche, vi sono alcuni aspetti su cui vi è un'ampia condivisione in ambito scientifico ovvero, che:

- l'applicazione dei saggi biologici può essere un valido strumento per la caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti, perché è possibile evidenziare effetti non prevedibili tramite la sola analisi chimica;
- la necessità di tener conto delle risultanze dei saggi e delle analisi chimiche sulla matrice a cui gli organismi sono effettivamente esposti (lisciviato), ovvero, la relazione tra composizione della matrice e risposta ecotossicologica.

12.3 La definizione di un valore limite per l'attribuzione della caratteristica HP14 tramite saggi biologici

Nell'applicazione del metodo CLP i limiti cui far riferimento per le singole sostanze per definire se un rifiuto è da considerarsi ecotossico per gli organismi acquatici sono presentati nella **tabella 12.2**, che sintetizza la tabella 4.1.0 del Reg. (CE) 1272/2008.

Come già evidenziato in precedenza, per applicare ai rifiuti i limiti descritti in **tabella 12.2** è necessario far riferimento alla linea guida OECD 23/2000, ovvero, assimilare il rifiuto ad una sostanza UVBC (Unknown or Variable Composition, complex reaction products or of Biological materials). I limiti di tale approccio sono già stati evidenziati e riguardano appunto l'assimilazione della matrice rifiuto ad una sostanza, per quanto a composizione sconosciuta e variabile, i rapporti L/S elevati (**tabella 12.3**),

con criticità correlate alla rappresentatività del campione ed alla ripetibilità e riproducibilità delle procedure. Inoltre, gli unici dati disponibili ottenuti con tale procedura sono riferiti a campioni di bottom e fly-ash.

Tabella 12.2 - Criteri CLP per la classificazione per i rifiuti con proprietà di degradabilità o bioaccumulo sconosciute. Elaborazione ISPRA da S. Stiernström et al. (2016).

Classe di pericolo e Categoria di pericolo	Codice di pericolo	Criteri per la tossicità cronica acquatica	Criteri per la tossicità acuta acquatica
Pericolo acuto (breve termine)			
Tossicità acuta; categoria 1	H400	–	≤ 1 mg/L
Pericolo cronico (lungo termine)			
		NOEC or EC _x	EC ₅₀
Tossicità cronica; Categoria 1	H410	≤ 0,1 mg/L	≤ 1 mg/L
Tossicità cronica; Categoria 2	H411	> 1 mg/L	≤ 10 mg/L
Tossicità cronica; Categoria 3	H412	–	≤ 100 mg/L

Tabella 12.3 - Codici di indicazioni di pericolo nel regolamento CLP e rapporti L/S che determinano la categoria di pericolo sia in termini di WAF in mg/L che come rapporto L/S in L/kg. Elaborazione ISPRA da S. Stiernström et al. (2016).

Codice di indicazione di pericolo	Limiti (WAF e L/S)	Criteri per la tossicità cronica acquatica
Pericolo acuto (breve termine)		
H400	Saggio acuto EC ₅₀ - ≤ 1 mg/L L/S 1.000.000 L/kg	n.a.
Pericolo cronico (lungo termine)		
	Saggio acuto EC ₅₀	Saggio cronico NOEC/EC ₁₀
H410	≤ 1 mg/L - L/S 1.000.000 L/kg	≤ 0,1 mg/L - L/S 10.000.000 L/kg
H411	≤ 10 mg/L L/S - 100.000 L/kg	≤ 1 mg/L - L/S 1.000.000 L/kg
H412	≤ 100 mg/L - L/S 10.000 L/kg	n.a.
H413	n.a.	> 1 mg/L - L/S 1.000.000

La determinazione dell'ecotossicità tramite le procedure previste dalla EN 14735 richiede necessariamente la definizione di un criterio che permetta di discriminare quando un rifiuto sia da considerarsi "ecotossico", attribuendogli la caratteristica di pericolo HP14.

Alcuni studi effettuati a livello europeo hanno proposto di considerare a tale scopo la concentrazione soglia di effetto pari a EC₅₀ = 10 % in termini di percentuale di lisciviato (Hennebert, 2018). Tale proposta deriva da considerazioni sui risultati ottenuti da un elevato numero di saggi biologici effettuati su varie tipologie di rifiuti sia pericolosi che non pericolosi. In particolare, è stata determinata la risposta di una batteria di 8 saggi nei confronti di 14 campioni appartenenti a 9 categorie differenti di rifiuti classificati nell'Elenco Europeo dei Rifiuti (EER) come non-pericolosi assoluti. Il valore più conservativo di diluizione del campione (valore più basso) che ha determinato il 50 % di effetto è stato utilizzato come limite di riferimento per ciascuna specie. La media dei valori registrati è risultata del 10 % ed è stata utilizzata come limite generico, cioè valore soglia di tossicità.

Al fine di verificare se il valore di $EC_{50}=10\%$ possa essere utilizzato come limite utile a discriminare l'ecotossicità di un rifiuto, sono stati confrontati i risultati dei saggi effettuati con la batteria descritta in **tabella 12.4** (in diverse combinazioni), con campioni di rifiuti classificati pericolosi in base al sistema di classificazione dell'EER. Tuttavia, nell'effettuare tale confronto è stato necessario tener presente che un rifiuto può essere classificato pericoloso per una o più delle 15 categorie di pericolo previste dalla normativa sui rifiuti; in sostanza, ciò significa che un rifiuto può essere classificato come pericoloso assoluto nell'Elenco Europeo dei Rifiuti, ma non necessariamente "ecotossico". Tuttavia, è probabilmente vero che l'ecotossicità dei rifiuti è una delle caratteristiche di pericolo più diffuse proprio per la peculiare origine della matrice.

Nella **tabella 12.4** sono posti a confronto i risultati della classificazione basata sui risultati dei saggi ecotossicologici di una batteria composta da 3 specie acquatiche (*A. fischeri*, *R. subcapitata* e *D. magna*) e 3 terrestri (*Arthrobacter globiformis*, *Brassica spp./Avena sativa* e *Eisenia spp.*) con alcune categorie di rifiuti classificate secondo l'EER come pericolosi e non pericolosi assoluti. Si può osservare che, considerando come valore limite per i saggi ecotossicologici un $EC_{50} = 10\%$, vi è una elevata corrispondenza con la classificazione del rifiuto sulla base dell'EER e la classificazione basata sui risultati dei saggi. In pratica ciò significa che dove un rifiuto è classificato pericoloso secondo l'EER anche i risultati dei saggi danno il medesimo risultato. Lo stesso si evince nel caso di un rifiuto che è classificato secondo l'EER come non pericoloso assoluto, ovvero, anche il risultato dei saggi classifica il rifiuto come non pericoloso.

Sulla base dei risultati descritti nella **tabella 12.5** è possibile fare alcune considerazioni generali:

- Tutti i rifiuti classificati come pericolosi assoluti nell'EER sono identificati come pericolosi anche dalla batteria di saggi. Il 17 % è identificato come pericoloso dai saggi biologici per la risposta positiva di una sola specie, l'83 % per 2 o più specie e il 75 % da 3 o più specie. Il 25 % dei rifiuti sono identificati come pericolosi per la risposta positiva delle sole specie terrestri e in tutti i casi si tratta di rifiuti a contaminazione organica.
- Dei rifiuti identificati da voci specchio nell'EER (Mirror entry) il 67 % è identificato come pericoloso dai saggi biologici, il 27 % per una sola specie test, il 73 % per 2 o più specie test e il 43 % per 3 o più specie.
- Il 30 % dei codici specchio è identificato come pericoloso per la risposta positiva delle sole specie terrestri. Anche in questo caso con elevata probabilità questa tipologia di rifiuti è caratterizzata dalla presenza di contaminazione organica. Il 35 % dei rifiuti è classificato pericoloso per la risposta positiva della sola batteria acquatica e una quota analoga per la risposta positiva di organismi sia acquatici che terrestri.

Quindi, da queste osservazioni è possibile desumere le seguenti considerazioni conclusive:

- Per rilevare la tossicità dovuta a contaminanti organici la sola batteria acquatica non è sufficiente (l'inserimento nella batteria di saggi su matrice solida probabilmente la rende più cautelativa in presenza di contaminanti organici).
- Tra i rifiuti analizzati e catalogati nell'EER come "voci specchio" (Mirror entry, M nella tabella 12.4), considerando la batteria completa il 67 % dei campioni sono risultati ecotossici (HP14) e il 33 % non-ecotossici. Il 70 % dei rifiuti è classificato pericoloso per la risposta di almeno una specie della batteria acquatica. Il 30 % delle dei rifiuti con voci specchio sono identificati come pericolosi per la risposta positiva delle sole specie terrestri; quindi, la sola batteria acquatica non appare sufficientemente cautelativa. Anche in questo caso i rifiuti "voci specchio" che non risultano "ecotossici" per la sola batteria acquatica sono molto probabilmente caratterizzati prevalentemente da contaminanti organici.
- Nel caso dei rifiuti classificati con "voci specchio" una quota rilevante è classificata pericolosa per la risposta positiva di un solo saggio (27 %) e solo il 43 % per la positività di 3 o più specie; quindi, in questo caso l'ecotossicità è una caratteristica molto frequente (67 % dei casi), ma rilevante per una quota molto inferiore. L'applicazione di un indice integrato di batteria e non la risposta della singola specie sembra essere un'opzione più ragionevole e realistica.
- In linea generale, l'ecotossicità è con elevata probabilità una delle caratteristiche più diffuse nel caso dei rifiuti.

Tab 12.4 – Risultati dell'applicazione di una batteria di saggi ecotossicologici ad alcune tipologie di rifiuti (valori espressi come frazione del campione rispetto al mezzo di diluizione). In grassetto i valori di EC50 ≤ 10 % (elaborazione ISPRA da Hennebert, 2018).

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassica</i> spp/ <i>A. sativa</i>	<i>Eisenia</i> spp.	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
19 01 07*	Ceneri leggere. Residui dell'abbattimento fumi (abbattimento a calce)	0,14	0,0047	0,06	0,01	0,031	0,01	H	H	5	H	2
19 12 11*	Residui del trattamento meccanico di imballaggi contenenti sostanze pericolose	0,075	0,006	0,002	0,019	0,013	0,025	H	H	6	H	3
10 03 19*	Polveri contaminate da metalli provenienti dall'industria dell'Alluminio	0,1 - 0,2	0,06	0,03	0,004	0,032	0,01	H	H	5	H	3
19 01 07*	Rifiuti della pirolisi di farine animali	0,683	0,028	0,05	0,012	0,01	0,003	H	H	5	H	2
19 01 07*	Residui dell'abbattimento fumi di impianti di incenerimento	0,094	0,094	0,188	0,009	0,025	0,025	H	H	5	H	2
19 01 07*	Residui dell'abbattimento fumi di impianti di incenerimento	0,2 - 0,4	0,02	0,074	0,06	0,04	0,02	H	H	4	H	2
01 03 04*	Residui del trattamento di minerali metalliferi contaminati da Pb, Zn e Cd	0,023	0,012	0,188	0,075	0,038	>0,2	H	H	4	H	2

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassica</i> spp/ <i>A. sativa</i>	<i>Eisenia</i> spp.	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
13 07 03*	Residui della lavorazione di idrocarburi	>0,5	>0,5	>0,5	>0,2	0,025	0,003	H	H	2	NH	0
17 02 04*	Legno trattato contaminato da sostanze pericolose	0,15	0,02	0,1	0,06	0,51	0,13	H	H	3	H	2
01 03 07*	Residui dal trattamento fisico-chimico di minerali metalliferi contaminati da Cu e Zn	0,14	0,27	0,15	0,01	0,50	0,33	H	H	1	NH	0
01 03 04*	Rifiuti acidi da processi di trattamento di minerali contenenti zolfo	>0,8	0,06	0,8	>1	0,33	0,5	H	H	1	H	1
01 05 05 *	Fanghi di perforazione e rifiuti contenenti petrolio	>0,5	>0,5	>0,5	0,096	0,037	0,036	H	H	3	NH	0
19 07 02*	Percolato di discarica 01	0,12	0,05	0,08	0,01	0,01	0,01	M	H	5	H	2
19 07 02*	Percolato di discarica 02	0,2 - 0,4	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	M	H	5	H	2
19 01 11*	Scorie, ceneri pesanti e fanghi provenienti da impianti di incenerimento pretrattate e stabilizzate	0,375	0,047	0,023	0,075	0,15	0,025	M	H	4	H	2
19 07 02*	Percolato di discarica 03	0,07	0,01	0,36	0,02	0,15	0,35	M	H	3	H	2
19 01 11*	Polvere di caldaia da incenerimento di farine animali	>0,91	0,42	0,0865	0,075	0,06	0,003	M	H	4	H	1

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassicca spp./ A. sativa</i>	<i>Eisenia spp.</i>	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
19 07 02*	Percolato di discarica 04	0,02	0,02	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	3	H	3
19 07 03												
19 07 02*	Percolato di discarica 05	0,002	0,01	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	3	H	3
19 07 03												
19 07 02*	Percolato di discarica 06	0,01	<0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	3	H	3
19 07 03												
19 05 01	parte di rifiuti urbani e simili non compostata	0,075	0,188	0,375	0,075	0,10	>0,2	M	H	3	H	1
19 07 02*	Percolato di discarica 07	0,22	0,1	0,1	0,04	0,03	0,06	M	H	5	H	2
19 07 03												
19 07 02*	Percolato di discarica 08	0,18	0,35	0,84	0,13	0,04	0,15	M	H	1	NH	0
19 07 03												
19 07 02*	Percolato di discarica 09	0,06	>0,5	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	1	H	1
19 07 03												
19 07 02*	Percolato di discarica 10	0,77	0,02	0,22	0,03	0,22	0,34	M	H	2	H	1
19 07 03												
11 01 09*	fanghi e residui di filtrazione, contaminate o non contaminate da sostanze pericolose	>0,8	0,6	0,15	0,01	0,31	0,05	M	H	2	NH	0
11 01 10												
19 01 11*	Scorie e ceneri pesanti dall'incenerimento di farine animali	>0,5	>0,5	>0,5	>0,2	>0,2	0,038	M	H	1	NH	0
19 01 12												
08 01 15*	Fanghi acquosi contenenti pitture o vernici, diversi da quelli di cui alla voce 08 01 15	>0,5	0,0625	0,0625	0,037	0,031	0,031	M	H	5	H	2
08 01 16												
10 01 16*	Ceneri leggere prodotte dal co-incenerimento, diverse da quelle di cui alla voce 10 01 16	>0,5	0,186	0,0625	0,032	0,059	0,0434	M	H	4	H	1
10 01 17												

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassica spp./ A. sativa</i>	<i>Eisenia spp.</i>	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
06 03 15*	Ossidi metallici diversi da quelli di cui alla voce 06 03 15	>0,5	0,076	0,272	0,104	0,031	0,046	M	H	3	H	1
19 08 13*	Fanghi prodotti da altri trattamenti di acque reflue industriali, diversi da quelli di cui alla voce 19 08 13	>0,5	0,0625	>0,5	>0,25	0,031	0,223	M	H	2	H	1
19 12 06*	Rifiuti di legno non contaminati da sostanze pericolose	>0,5	>0,5	>0,5	0,054	0,041	0,103	M	H	2	NH	0
19 12 07	Rifiuti di legno non contaminati da sostanze pericolose (ingombranti)	>0,5	>0,5	0,416	0,051	0,043	>0,25	M	H	2	NH	0
19 12 06*	Rifiuti di legno misti non contaminati da sostanze pericolose	>0,5	0,314	>0,5	0,041	0,049	0,0601	M	H	3	NH	0
20 01 37*	Rifiuti di legno non contaminati da sostanze pericolose	>0,5	0,286	>0,5	0,059	0,05	0,071	M	H	3	NH	0
17 02 04*	Rifiuti di legno	>0,5	0,288	>0,5	0,073	0,058	0,601	M	H	2	NH	0
17 02 01												
17 09 03*	Rifiuti misti da C&D non contaminati	>0,5	0,438	>0,5	>0,25	0,033	0,0521	M	H	2	NH	0
17 09 04												
17 08 01*	Materiali da costruzione a base di gesso diversi da quelli di cui alla voce 17 08 01	>0,5	0,438	>0,5	>0,25	0,109	0,122	M	NH	0	NH	0
17 08 02												

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassica spp./ A. sativa</i>	<i>Eisenia spp.</i>	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
17 09 03*	Rifiuti misti da C&D non contaminati	>0,5	>0,5	>0,5	>0,25	0,045	0,218	M	H	1	NH	0
19 10 03*	Frazioni leggere di frammentazione (fluff-light) e polveri derivate dalla frantumazione di rifiuti metallici	>0,5	0,357	>0,5	0,175	0,126	0,091	M	H	1	NH	0
12 01 16*	Materiali abrasivi di scarto	>0,5	0,093	0,0694	0,147	>0,25	0,104	M	H	2	H	2
19 12 11*	Rifiuti provenienti da TMB di rifiuti	>0,5	0,0625	>0,5	0,116	>0,25	>0,25	M	H	1	H	1
17 01 06*	miscugli di cemento, mattoni, mattonelle e ceramiche, diversi da quelle di cui alla voce 17 01 06	>0,5	>0,5	>0,5	>0,25	>0,25	0,151	M	NH	0	NH	0
17 05 03*	terra e rocce, diverse da quelle di cui alla voce 17 05 03	>0,5	>0,5	>0,5	>0,25	>0,25	>0,25	M	NH	0	NH	0
17 05 05*	materiale di dragaggio, diverso da quello di cui alla voce 17 05 05	>0,5	0,482	>0,5	>0,25	>0,25	>0,25	M	NH	0	NH	0
17 05 07*	17 05 08 pietrisco per massicciate ferroviarie, diverso da quello di cui alla voce 17 05 07	>0,5	>0,5	>0,5	>0,25	>0,25	>0,25	M	NH	0	NH	0

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassica spp./ A. sativa</i>	<i>Eisenia spp.</i>	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
19 13 01*	19 13 02 rifiuti solidi prodotti dalle operazioni di bonifica dei terreni, diversi da quelli di cui alla voce 19	>0,5	0,5	>0,5	>0,25	>0,25	>0,25	M	NH	0	NH	0
19 13 02	13 01											
19 01 11*	Ceneri pesanti e scorie da incenerimento	0,15	0,06	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	2	H	2
19 01 12												
19 08 13*	Fanghi del trattamento di acque reflue industriali	> 1	0,06	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	2	H	2
19 08 14												
19 01 15*	Polveri di caldaia	0,21	0,06	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	1	H	1
19 01 16												
19 12 06*	Rifiuti legnosi contaminati o non-contaminati da sostanze pericolose	0,34	0,06	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	1	H	1
19 12 07												
19 01 13*	Ceneri leggere da incenerimento	> 1	0,08	0,18	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	1	H	1
19 01 14												
19 10 05*	rifiuti prodotti da operazioni di frantumazione di rifiuti contenenti metallo	> 1	0,08	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	H	1	H	1
19 10 06												
03 01 04*	Rifiuti legnosi trattati contaminati da Cu	0,0256	0,0022	0,0038	n.d.	0,0264	0,201	M	H	4	H	3
03 01 05												
19 01 11*	Ceneri pesanti e scorie da incenerimento di rifiuti	0,354	0,0242	0,0271	n.d.	0,239	0,455	M	H	2	H	2
19 01 12												
19 10 05*		0,26	0,19	0,25	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0

Codice EER	Tipologia	<i>A. fischeri</i>	<i>R. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>A. globiformis</i>	<i>Brassica spp/ A. sativa</i>	<i>Eisenia spp.</i>	Classe EER	Classificazione HP14 (batteria completa)		Classificazione HP14 (batteria acquatica)	
									Classe EER	n. specie con saggio positivo	Classe EER	n. specie con saggio positivo
19 10 06	Residui derivati dalla frantumazione di rifiuti metallici											
17 05 03*	Suolo contaminato	0,62	0,19	0,75	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 04	Suolo contaminato	0,44	0,29	0,75	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 03*	Suolo contaminato	0,44	0,29	0,75	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 04	Suolo contaminato	0,44	0,29	0,75	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 17*	Scorie e ceneri pesanti da incenerimento	> 1	0,34	0,22	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 18	Scorie e ceneri pesanti da incenerimento	> 1	0,34	0,22	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 03*	Suolo contaminato	> 1	0,42	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 04	Suolo contaminato	> 1	0,42	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 08 13*	Fanghi prodotti dal trattamento biologico di acque reflue industriali	0,6	0,74	0,54	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 08 14	Fanghi prodotti dal trattamento biologico di acque reflue industriali	0,6	0,74	0,54	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 09 03*	Rifiuti da C&D	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 09 04	Rifiuti da C&D	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 08 13*	Fanghi prodotti dal trattamento biologico di acque reflue industriali	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 08 14	Fanghi prodotti dal trattamento biologico di acque reflue industriali	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 15*	Ceneri leggere da incenerimento	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 16	Ceneri leggere da incenerimento	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 13*	Ceneri leggere e polveri da incenerimento	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 14	Ceneri leggere e polveri da incenerimento	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 15*	Ceneri leggere e polveri da incenerimento	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 01 16	Ceneri leggere e polveri da incenerimento	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 03*	terra e rocce, contenenti sostanze pericolose	0,655	0,565	n.d.	n.d.	0,578	n.d.	M	NH	0	NH	0
17 05 04	terra e rocce, contenenti sostanze pericolose	0,655	0,565	n.d.	n.d.	0,578	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 02 05*	Fanghi prodotti da trattamenti chimico-fisici	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0
19 02 06	Fanghi prodotti da trattamenti chimico-fisici	> 1	> 1	> 1	n.d.	n.d.	n.d.	M	NH	0	NH	0

Legenda:

EER = Elenco Europeo dei Rifiuti (Decisione 2014/955/UE);

M = Mirror entry, voce specchio;

H = Hazard waste, rifiuto pericoloso;

NH = Non Hazard waste, rifiuto non pericoloso;

C&D = Costruzioni e Demolizioni

* codice EER di rifiuto pericoloso

13 Determinazione della caratteristica di ecotossicità secondo il “metodo convenzionale”

Il Regolamento (UE) 2017/997 definisce i criteri per l'attribuzione della caratteristica di pericolo ecotossico (HP14) ai rifiuti e definisce un metodo “convenzionale” basato sulla sommatoria del contenuto dei contaminati rilevanti per l'ambiente acquatico. Quindi, la “pericolosità” è verificata esclusivamente sotto il profilo chimico, ricorrendo a specifiche sommatorie delle concentrazioni delle sostanze classificate “ecotossiche” ai sensi del Reg. 2008/1272/CE (Regolamento CLP). Tuttavia, ai fini della valutazione della pericolosità si può ricorrere anche ad un approccio basato su metodi di prova (saggi ecotossicologici) condotti direttamente sul rifiuto o sul lisciviato. Qualora i due approcci diano un diverso risultato l'esito dei metodi di prova prevale su quello del metodo convenzionale.

In quest'ottica il metodo “convenzionale” è stato applicato ai risultati delle analisi chimiche effettuate su alcuni dei campioni analizzati nell'ambito delle attività sperimentali descritte nel presente volume, ai fini di un confronto con le risultanze dei test ecotossicologici effettuati sui rispettivi lisciviati.

Secondo il metodo convenzionale sono classificati come rifiuti pericolosi per la caratteristica di pericolo HP14 i rifiuti che soddisfano almeno una delle seguenti condizioni:

1. contengono una sostanza classificata come sostanza che riduce lo strato di ozono (codice pericolo H420 secondo il regolamento CLP), se la concentrazione di tale sostanza è $\geq 0,1\%$;
2. contengono una o più sostanze classificate con tossicità acuta per l'ambiente acquatico (H400 secondo il regolamento CLP), se la somma delle concentrazioni di tali sostanze è $\geq 25\%$; a tali sostanze si applica un valore soglia (cut-off) dello $0,1\%$;
3. contengono una o più sostanze classificate con tossicità cronica per l'ambiente acquatico di tipo 1, 2 o 3 (codice di pericolo H410, H411 o H412 secondo il regolamento CLP), se la somma delle concentrazioni di tutte le sostanze della categoria 1 (H410), moltiplicata per 100, aggiunta alla somma delle concentrazioni di tutte le sostanze della categoria 2 (H411), moltiplicata per 10, aggiunta alla somma delle concentrazioni di tutte le sostanze della categoria 3 (H412), è $\geq 25\%$; alle sostanze classificate con il codice H410 si applica un valore soglia dello $0,1\%$, mentre alle sostanze classificate con il codice H411 o H412 si applica una soglia dell' 1% ;
4. contengono una o più sostanze classificate con tossicità cronica per l'ambiente acquatico di tipo 1, 2, 3 o 4 (codice di pericolo H410, H411, H412 o H413), conformemente al Regolamento 2008/1272/CE, se la somma delle concentrazioni di tutte le sostanze classificate con tossicità cronica per l'ambiente acquatico è $\geq 25\%$; alle sostanze classificate con il codice H410 si

applica un valore soglia dello 0,1 % e alle sostanze classificate con il codice H411, H412 o H413 una soglia dell'1 %.

I criteri sono riassunti nella **tabella 13.1**.

Tab 13.1. Criteri per la classificazione dei rifiuti per la caratteristica HP14 secondo il metodo chimico convenzionale (metodo delle sommatorie).

	classe pericolo acquatico delle sostanze	Limite	Valore soglia
Criterio 1	H420	$c(H420) \geq 0,1 \%$	0,1 %
Criterio 2	H400	$\Sigma c(H400) \geq 25 \%$	0,1 %
	H410		0,1 %
Criterio 3	H411	$100 \times \Sigma c(H410) + 10 \times \Sigma c(H411) + \Sigma c(H412) \geq 25 \%$	1%
	H412		1%
Criterio 4	H413	$\Sigma c(H410) + \Sigma c(H411) + \Sigma c(H412) + \Sigma c(H413) \geq 25 \%$	1%

I quattro criteri non sono alternativi, ma devono essere verificati tutti; qualora siano superati i limiti di concentrazione indicati in uno qualsiasi dei criteri il rifiuto sarà classificato "ecotossico".

13.1 Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di car-fluff

In **tabella 13.2** sono riportate per ciascun campione le concentrazioni percentuali in peso delle sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14 (> 0,1 % per sostanze H400 e H410; > 1 % per sostanze H411).

Tab 13.2. Sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14 secondo metodo convenzionale contenute nei campioni di car-fluff, in grassetto i valori superiori alla soglia.

Parametro →	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	C10-C40 (%)	
Safety hazards →	H400/H410	H400/H410	H400/H410	H400	H411	Esito
Campioni						
HP14_001	0,042	0,775	0,441	25,425	14,524	Ecotossico
HP14_002	0,041	15,754	0,798	36,701	11,392	Ecotossico
HP14_003	0,095	0,142	0,193	19,196	1,593	Ecotossico
HP14_004	0,142	0,523	0,230	0,7194	14,087	Ecotossico

In assenza della speciazione delle sostanze chimiche presenti nei campioni analizzati, tutti gli elementi quantificati sono stati considerati come sostanze pure, ai fini della classificazione di pericolo secondo regolamento CLP ed in via cautelativa è stata presa in considerazione la voce di pericolo peggiore risultante dal database ECHA.

- campione HP14_001:
 - criterio 2 = $\Sigma c(H400) \geq 25 \%$
 $0,775 \%$ (Cu) + $0,441 \%$ (Zn) + $2,543 \%$ (Fe) = $3,759 \%$ < 25% → criterio non soddisfatto;
 - criterio 3 = $100 \times \Sigma c(H410) + 10 \times \Sigma c(H411) + \Sigma c(H412) \geq 25 \%$

non risultano sostanze H412 quindi l'equazione si riduce ai primi due termini:
 $[0,775 \%(Cu) + 0,441 \%(Zn)] \times 100 + 1,452 \%(C10-C40) \times 10 = 136,134 \% > 25 \%$

→ **Ecotossico**

➤ campione HP14_002:

- criterio 2 = $\sum c(H400) \geq 25 \%$

$1,575 \%(Cu) + 0,798 \%(Zn) + 3,670 \%(Fe) = 6,043 \% < 25 \% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;

- criterio 3 = $100 \times \sum c(H410) + 10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412) \geq 25 \%$

$[1,575 \%(Cu) + 0,798 \%(Zn)] \times 100 + 1,139 \%(C10-C40) \times 10 = 248,682 \% > 25 \%$

→ **Ecotossico**

➤ campione HP14_003:

- criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25 \%$

$0,142 \%(Cu) + 0,193 \%(Zn) + 1,920 \%(Fe) = 2,255 \% < 25 \% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;

- criterio 3 = $100 \times \sum c(H410) + 10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412) \geq 25 \%$

$[0,142 \%(Cu) + 0,193 \%(Zn)] \times 100 + [1,593 \%(C10-C40) \times 10] = 49,44 \% > 25 \% \rightarrow$

Ecotossico

➤ campione HP14_004:

- criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25 \%$

$0,142 \%(Pb) + 0,523 \%(Cu) + 0,230 \%(Zn) + 0,719 \%(Fe) = 1,614 \% < 25 \% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;

- criterio 3: $100 \times \sum c(H410) + 10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412) \geq 25 \%$

$[0,142 \%(Pb) + 0,523 \%(Cu) + 0,230 \%(Zn)] \times 100 + [1,409 \%(C10-C40) \times 10] =$

$103,547 \% > 25 \% \rightarrow$ **Ecotossico**

13.2 Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di TMB

In **tabella 13.3** sono riportate per ciascun campione le concentrazioni percentuali delle sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14.

Tab 13.3. Sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14 secondo il metodo convenzionale contenute nei campioni di TMB, in grassetto i valori superiori alla soglia.

Parametro →	Cd %	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)	
Safety hazards →		H400	H400/H410	H400/H410	Esito
Campioni					
HP14_008	0,0001	1,6	0,031	0,056	Non Ecotossico
HP14_009	0,0003	0,947	0,752	0,085	Ecotossico
HP14_022	0,0002	1,016	0,026	0,153	Non Ecotossico
HP14_026	0,0003	39,972	0,200	0,254	Ecotossico

➤ Campione HP14_008:

- criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25 \%$

$1,6 \%(Fe) < 25 \% \rightarrow$ Non Ecotossico

➤ Campione HP14_009:

- criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25\%$
 $0,947\% (Fe) + 0,752\% (Cu) = 1,699\% < 25\% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
- criterio 3: $100 \times \sum c(H410) + 10 \times \sum c(H411) + \sum c(H412) \geq 25\%$
- $[0,947\% (Fe) + 0,752\% (Cu)] \times 100 = 169,85\% > 25\% \rightarrow$ **Ecotossico**
- Campione HP14_022:
 - criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25\%$
 $1,016\% (Fe) + 0,153\% (Zn) = 1,169\% < 25\% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio 3: $100 \times \sum c(H410)$
 $0,153\% (Zn) \times 100 = 15,27\% < 25\% \rightarrow$ Non Ecotossico
- Campione HP14_026:
 - criterio 2 $\sum c(H400) \geq 25\%$
 $39,972\% (Fe) + 0,200\% (Cu) + 0,254\% (Zn) = 40,426\% > 25\% \rightarrow$ **Ecotossico**

13.3 Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di Bottom-ash

In **tabella 13.4** sono riportate per ciascun campione le percentuali delle sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14.

Tab 13.4. Sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14 secondo metodo convenzionale contenute nei campioni di Bottom-ash. In grassetto le percentuali superiori alla soglia.

Parametri	Fe (%)	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)	Esito
Safety hazards	H400	H400/H410	H400/H410	H400/H410	
Campioni					
HP14_017	55,208	0,181	0,824	0,478	Ecotossico
HP14_021	87,111	0,117	0,484	0,309	Ecotossico
HP14_023	54,954	0,110	0,302	0,278	Ecotossico
HP14_025	45,707	0,042	0,238	0,278	Ecotossico

- Campione HP14_017:
 - criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25\%$
 $5,521\% (Fe) + 0,181\% (Pb) + 0,824\% (Cu) + 0,478\% (Zn) = 7,004\% < 25\% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio 3: $100 \times \sum c(H410)$
 $[0,181\% (Pb) + 0,824\% (Cu) + 0,478\% (Zn)] \times 100 = 148,3\% > 25\% \rightarrow$ **Ecotossico**
- Campione HP14_021:
 - criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25\%$
 $8,711\% (Fe) + 0,117\% (Pb) + 0,484\% (Cu) + 0,309\% (Zn) = 9,621\% < 25\% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio 3: $100 \times \sum c(H410)$
 $[0,110\% (Pb) + 0,484\% (Cu) + 0,309\% (Zn)] \times 100 = 90,96\% > 25\% \rightarrow$ **Ecotossico**
- Campione HP14_023:
 - criterio 2: $\sum c(H400) \geq 25\%$
 $5,495\% (Fe) + 0,110\% (Pb) + 0,302\% (Cu) + 0,278\% (Zn) = 6,185\% < 25\% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio 3: $100 \times \sum c(H410) \geq 25\%$

$$[0,110 \% (\text{Pb}) + 0,302 \% (\text{Cu}) + 0,278 \% (\text{Zn})] \times 100 = 68,93 \% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$$

➤ Campione HP14_025:

- criterio 2: $\sum c (\text{H400}) \geq 25 \%$

$$4,571\% (\text{Fe}) + 0,238 \% (\text{Cu}) + 0,278 \% (\text{Zn}) = 5,087 \% < 25 \% \rightarrow \text{criterio non soddisfatto};$$

- criterio 3: $100 \times \sum c(\text{H410}) \geq 25 \%$

$$[0,238 \% (\text{Cu}) + 0,278 \% (\text{Zn})] \times 100 = 51,58 \% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$$

13.4 Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di Fly ash

In **tabella 13.5** sono riportate per ciascun campione le percentuali in peso delle sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14.

Tab 13.5. Sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14 secondo metodo convenzionale contenute nei campioni di fly-ash. In grassetto le percentuali superiori alla soglia.

Parametri	Fe (%)	Pb (%)	Zn (%)	
Safety hazards	H400	H400/H410	H400/H410	Esito
Campioni				
HP14_020	34,641	0,121	1,625	Ecotossico
HP14_024	15,826	0,241	17,397	Ecotossico
HP14_028	0,221	0,039	0,295	Ecotossico
HP14_031	0,935	0,112	0,542	Ecotossico

➤ Campione HP14_020:

- criterio 2: $\sum c (\text{H400}) \geq 25 \%$

$$3,464 \% (\text{Fe}) + 0,121\% (\text{Pb}) + 1,63 \% (\text{Zn}) = 5,210 \% < 25 \% \rightarrow \text{criterio non soddisfatto};$$

- criterio 3: $100 \times \sum c(\text{H410}) \geq 25 \%$

$$[0,121 \% (\text{Pb}) + 1,625 \% (\text{Zn})] \times 100 = 174,61\% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$$

➤ Campione HP14_024:

- criterio 2: $\sum c (\text{H400}) \geq 25 \%$

$$1,583 \% (\text{Fe}) + 0,241 \% (\text{Pb}) + 1,740 \% (\text{Zn}) = 3,564 \% < 25 \% \rightarrow \text{criterio non soddisfatto};$$

- criterio 3: $100 \times \sum c(\text{H410}) \geq 25 \%$

$$[0,241 \% (\text{Pb}) + 1,740 \% (\text{Zn})] \times 100 = 198,11 \% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$$

➤ Campione HP14_028:

- criterio 2: $\sum c (\text{H400}) \geq 25 \%$

$$0,221 \% (\text{Fe}) + 0,295 \% (\text{Zn}) = 0,516 \% < 25 \% \rightarrow \text{criterio non soddisfatto};$$

- criterio 3: $100 \times \sum c(\text{H410}) \geq 25 \%$

$$0,295 \% (\text{Zn}) \times 100 = 29,47 \% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$$

➤ Campione HP14_031:

- criterio 2: $\sum c (\text{H400}) \geq 25 \%$

$$0,935 \% (\text{Fe}) + 0,112 \% (\text{Pb}) + 0,542 \% (\text{Zn}) = 1,588 \% < 25 \% \rightarrow \text{criterio non soddisfatto};$$

- criterio 3: $100 \times \sum c(H410) \geq 25 \%$
 $[0,112 \% (Pb) + 0,542 \% (Zn)] \times 100 = 65,34\% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$

13.5 Applicazione del metodo convenzionale ai campioni di fanghi da trattamento di reflui industriali

In **tabella 13.6** sono riportate per ciascun campione le percentuali in peso delle sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14.

Tab 13.6. Sostanze rilevanti ai fini della classificazione HP14 secondo metodo convenzionale contenute nei campioni di fanghi, In grassetto le percentuali superiori alla soglia.

Parametro	Fe (%)	Zn (%)	Esito
Safety hazards	H400	H400/H410	
Campioni			
HP14_019	4,555	0,408	Ecotossico
HP14_029	2,218	0,112	Non Ecotossico
HP14_018	3,981	0,374	Ecotossico

- Campione HP14_019:
 - criterio 2: $\sum c (H400) \geq 25 \%$
 $4,555 \% (Fe) + 0,408 \% (Zn) = 4,963 \% < 25 \% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio3: $100 \times \sum c(H410)=0,408 \% (Zn) \times 100 = 40,82 \% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$
- Campione HP14_029:
 - criterio 2: $\sum c (H400) \geq 25 \%$
 $2,218 \% (Fe) + 0,112 \% (Zn) = 2,330 \% < 25 \% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio 3: $100 \times \sum c(H410)$
 $0,112 \% (Zn) \times 100 = 11,15\% < 25 \% \rightarrow$ Non ecotossico
- Campione HP14_018:
 - criterio 2 $\sum c (H400) \geq 25 \%$
 $3,981 \% (Fe) + 0,374 \% (Zn) = 4,355 \% < 25 \% \rightarrow$ criterio non soddisfatto;
 - criterio 3: $100 \times \sum c(H410)$
 $0,374\% (Zn) \times 100 = 37,35 \% > 25 \% \rightarrow \text{Ecotossico}$

14 Valutazione integrata del pericolo chimico ed ecotossicologico secondo l'approccio WOE (Weight Of Evidence)

Nell'ambito dei lavori del Tavolo Tecnico istituito dal MATTM per la redazione dell'Allegato Tecnico all'art. 109 del D.Lgs 152/2006 ([DLgs, 2006](#)) che disciplina la movimentazione dei sedimenti marini, con particolare riferimento alla immersione deliberata in mare dei materiali provenienti da operazioni di dragaggio, è stato definito un nuovo approccio scientifico per la definizione della qualità ambientale di tali materiali, in precedenza ancora trattati come rifiuti.

Questo approccio multidisciplinare, attualmente recepito nell'Allegato Tecnico al DM 173/2016 ([DM, 2016](#)), mira a superare il tradizionale approccio tabellare, basato unicamente su superamenti di concentrazioni chimiche rispetto a riferimenti normativi o, nel caso dell'ecotossicologia, a livelli di tossicità superiori a soglie prestabilite.

Il sistema di valutazione integrata del pericolo ambientale è basato sull'applicazione ai risultati analitici di un indice integrato per ciascuna linea di evidenza. Nel caso della chimica, l'indice di pericolo chimico Hazard Quotient (HQ_{chim}) tiene conto del numero, dell'entità dei superamenti e della tipologia di sostanza chimica che ha superato il rispettivo limite (sulla base dei criteri di persistenza, tendenza al bioaccumulo e tossicità delle sostanze Pericolose o Pericolose Prioritarie di cui alle Direttive 2008/105/EC ([DIR UE, 2008b](#)) e della Direttiva 2013/39/UE ([UE Dir., 2013](#))). Per quanto concerne l'ecotossicologia, l'indice di pericolo ecotossicologico Hazard Quotient (HQ_{eco}) integra i risultati di una specifica batteria di saggi biologici in base non solo agli effetti biologici misurati, ma anche alla gravità dell'end-point (crescita, sviluppo embrionale, bioluminescenza, sopravvivenza, ecc.), alla rilevanza ecologica della matrice ambientale testata (acqua interstiziale, elutriato, sedimento, ecc.), nonché alla tipologia di esposizione (cronica o acuta).

Ciascuna di queste variabili chimiche ed ecotossicologiche viene quindi "pesata" e concorre a definire un pericolo ambientale complessivo che, essendo basato su criteri detti appunto di "integrazione ponderata", risulta più realistico del mero approccio tabellare. Tale sistema di valutazione, agevolato da uno specifico tool applicativo (SediquaSoft_109[®]) sviluppato in collaborazione con l'Università Politecnica delle Marche, viene ormai applicato con successo da istituti di ricerca, Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente e laboratori privati in tutti i casi previsti dal DM 173/2016.

Poiché questo approccio di integrazione ponderata presenta una struttura modulare molto flessibile, in funzione delle variabili considerate e al peso loro attribuito, esso si presta ad essere adattato a numerose altre applicazioni. Ad esempio, è disponibile già da alcuni anni una versione idonea per la valutazione degli ambienti di acqua dolce

contenente indici sintetici per ben 9 linee di evidenza. Di recente ed in via sperimentale è stato applicato anche ai suoli di colture a vigneti e nocchie, nonché alle acque delle risaie per la stima degli effetti ecotossicologici riconducibili all'impiego di fitofarmaci (ISPRA, 2020).

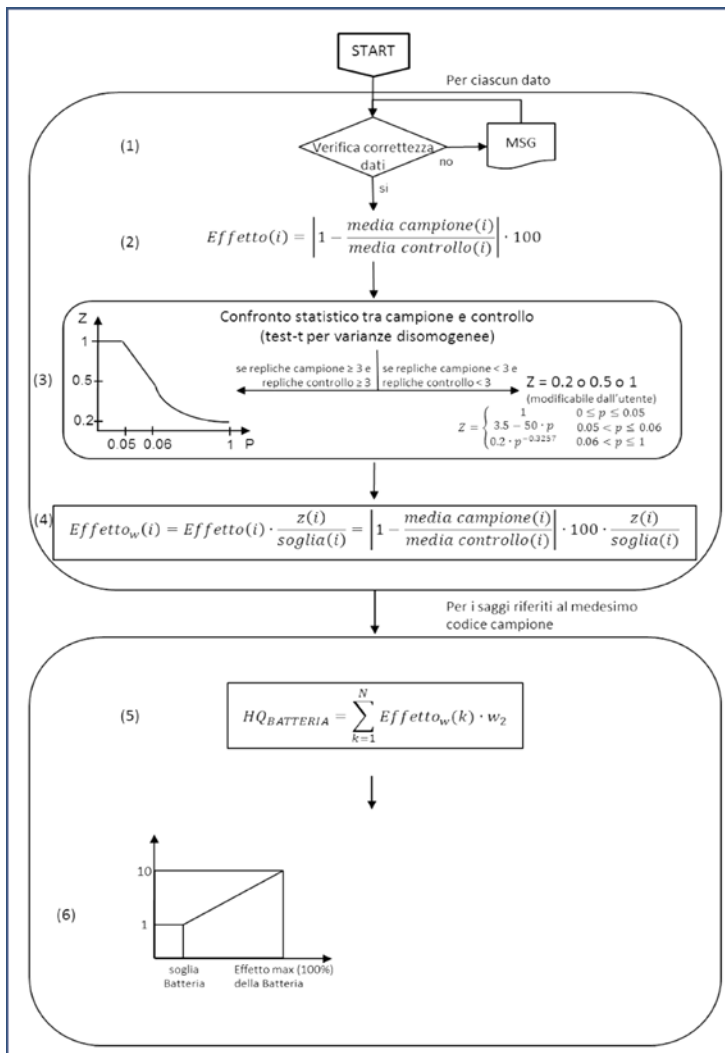
Risulta pertanto plausibile che un approccio di questo tipo possa essere applicato anche nel campo dei rifiuti nell'attribuire l'ecotossicità quale caratteristica di pericolo (HP14) oppure per la compatibilità ambientale di determinati flussi in una logica integrata, nel rispetto dei criteri stabiliti per la cessazione della qualifica di rifiuto (End of Waste).

14.1 Indice di pericolo ecotossicologico HQ_{eco}

La struttura del modello SediquaSoft_109° con la procedura di calcolo è dettagliata in Piva et al. (Piva et al., 2011) e Benedetti et al. (Benedetti et al., 2012), oltre che nel citato allegato tecnico al DM 173/2016.

I passaggi salienti della procedura di calcolo dell'Hazard Quotient (HQ) specifico per le analisi ecotossicologiche sono illustrati nel flow-chart di **figura 14.1**. Per ciascun saggio biologico facente parte della batteria impiegata, il modello, dopo una verifica dell'esattezza dei dati inseriti (1) procede al calcolo dell'effetto percentuale (al netto del controllo negativo) attraverso la correzione di Abbott (2); dopodiché corregge il risultato mediante un coefficiente che è funzione della significatività statistica della differenza tra le misure degli effetti nel campione e nel controllo, attraverso un semplice t-test per dati con varianza disomogenea (3); tale risultato viene rapportato con la specifica soglia di tossicità (4) e moltiplicato per un fattore w₂ dipendente dal tipo di end-point misurato (crescita, sviluppo, sopravvivenza, ecc.), dalla matrice saggata (elutriato, sedimento tal quale, acqua interstiziale, ecc.) e dalla esposizione (acuta o cronica). Successivamente gli effetti pesati e corretti per ciascun componente della batteria vengono sommati in un HQ complessivo (5) e normalizzati rispetto ad una scala 1:10 (6). Infine, l'HQ, in funzione del suo valore, viene collocato in una di 5 classi di pericolo.

Fig 14.1 - Flow chart relativo alla procedura di calcolo dell'indice di pericolo ecotossicologico HQ (Hazard Quotient) specifico per sedimenti marini.



La struttura dell'indice, essendo molto versatile, si presta facilmente ad adattamenti e modifiche in funzione delle batterie di saggi e degli ambienti di studio, semplicemente modificando i pesi di alcune variabili e inserendo le specifiche relative agli organismi test che compongono la batteria di saggi biologici utilizzata.

Nel presente lavoro sono state considerate due tipologie di stime del pericolo: la prima in riferimento alle soglie "biologiche" di ciascuna specie-test e quindi con una finalità di tipo "ecologico-ambientale"; la seconda con una finalità di tipo più "gestionale" (definita in questo contesto come "soglia di pericolo"), ha previsto

l'impostazione per tutte le specie-test di una soglia di pericolo pari al 50 %, in linea con la corrispondenza tra la classificazione in base all'elenco europeo dei rifiuti (EER) e le risposte prevalenti delle prove ecotossicologiche (Hennebert, 2018), di cui al Capitolo 12. L'utilizzo dell'uno e/o dell'altro approccio metodologico dipende dagli obiettivi della valutazione. Nel caso sia necessaria una valutazione cautelativa come nel caso della cessazione della qualifica di rifiuto al termine del processo di recupero (*End of Waste*) è più corretto utilizzare un approccio che consideri una soglia di tipo "ecologico-ambientale" nella misura in cui non è possibile valutare uno specifico scenario di utilizzo; nel caso in cui l'obiettivo sia di valutare l'ecotossicità in relazione alla classificazione di pericolo (HP14) potrebbe essere più corretto utilizzare la soglia di "pericolo" in quanto coerente con il sistema di classificazione europeo. In particolare, per i campioni di rifiuto oggetto di indagine sono stati adottati i pesi e le soglie di tossicità dettagliati nella **tabella 14.1**.

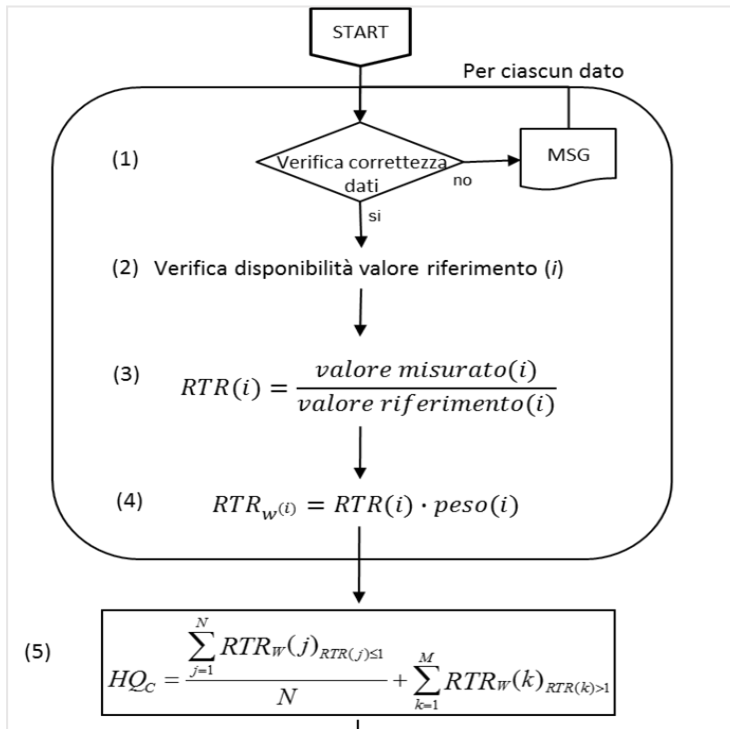
Tabella 14.1 Pesi attribuiti alle variabili considerate nell'indice integrato per la stima dell'Hazard Quotient ecotossicologico.

Specie	End-point	Esposizione	Soglia biologica	Soglia di pericolo	
<i>Aliivibrio fischeri</i>	Bioluminescenza	Acuta	15 (%)	50 (%)	
<i>Daphnia magna</i>	Sopravvivenza	Acuta	10 (%)	50 (%)	
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Crescita algale	cronica	10 (%)	50 (%)	
End-point	Valore	Matrice	Value	Esposizione	Valore
Sopravvivenza	1,2			Acuta	1,1
Bioluminescenza	1,0	Lisciviato	1	Acuta	1,1
Crescita algale	1,0			Cronica	0,8

14.2 Indice di pericolo chimico HQ_{chi}

L'applicazione dell'indice di pericolo chimico attualmente previsto nel DM 173/2016, la cui struttura è dettagliata nel flow-chart di **figura 14.2**, inizia con un controllo del formato dei dati inseriti (1) e con la verifica della disponibilità del valore chimico di riferimento per quei parametri per i quali sono stati inseriti i risultati (2); dopodiché procede con il calcolo dei rapporti Ratio to Reference (RTR) rispetto ai valori di riferimento per ciascuna sostanza; ciascun valore di RTR viene poi corretto con un fattore il cui valore dipende dalla tipologia di sostanza (nel caso del DM 173/16 tali fattori sono: 1,3 per le sostanze Pericolose e Prioritarie ai sensi della Direttiva 2013/39/2013; 1,1 per le sostanze Prioritarie; 1,0 per tutte le altre (4)); nel passaggio successivo viene individuato il valore dell'indice HQ_{chim} procedendo alla somma di due termini, il primo derivante dalla media dei valori di RTR pesati ≤ 1 , il secondo dalla sommatoria dei valori di RTR pesati > 1 (5). Infine, il valore di HQ così ottenuto viene collocato in una delle 5 classi di pericolo chimico individuate (6).

Fig 14.2 - Flow chart relativo alla procedura di calcolo dell'indice di pericolo chimico HQ_{chim} (Hazard Quotient) specifico per sedimenti marini di cui al dm 173/2016.



Nel caso dei campioni di rifiuto sono state effettuate e messe a confronto due tipologie di valutazione ponderata del pericolo chimico, una basata sulla gravità dei codici di pericolo associate a ciascuna sostanza, secondo la classificazione REACH, l'altra basata sulla classificazione delle sostanze secondo il D.Lgs 172/2015 (DLgs, 2015), in attuazione della Direttiva 39/2013/EU.

Nella **tabella 14.2** vengono indicati i limiti normativi dell'accettabilità dei rifiuti in discarica riferiti all'eluato secondo il D.Lgs del 3 settembre 2020, con particolare riferimento ai rifiuti non pericolosi in base ai quali è stata valutata la pericolosità chimica, attribuendo a ciascuna sostanza un "peso" in funzione dei criteri sopra descritti.

Nella **tabella 14.3** sono dettagliate le definizioni delle codifiche di pericolo secondo la classificazione REACH.

Tab 14.2 Limiti normativi dell'accettabilità dei rifiuti in discarica riferiti all'eluato secondo il D.Lgs del 3 settembre 2020 con i quali è stata valutata la pericolosità chimica e relativi pesi attribuiti a ciascuna sostanza. I valori sono espressi in mg L⁻¹ rispetto ad un eluato con un rapporto L/S 10:1.

	Rifiuti non pericolosi	Regolamento REACH		Direttiva 2013/39/UE	
		Codice pericolo	peso	definizione	peso
As	0,2	H400, H410	1,2	⁽¹⁾	1,05
Ba	10		1	-	1
Cd	0,1	H410, H400	1,2	PP ^(1;2)	1,15
Cr tot	1	H400, H410	1,2	⁽¹⁾	1,05
Cu	5	H400, H410	1,2	⁽¹⁾	1,05
Hg	0,02	H400, H410	1,2	PP ^(1;2)	1,15
Mo	1		1	-	1
Ni	1	H412	1,15	P ^(1;3)	1,1
Pb	1	H400, H410	1,2	P ⁽³⁾	1,1
Sb	0,07	H412	1,15	-	1,05
Se	0,05	H413	1,1	⁽¹⁾	1,05
Zn	5	H400, H410	1,2	-	1
Cloruri	2500		0,64	-	0,85
Fluoruri	15		0,64	-	0,85
Solfati	5000		0,64	-	0,85
DOC ⁽⁴⁾	100 ⁽⁵⁾		0,64	-	0,85
TDS ⁽⁶⁾	10		0,64	-	0,85

(1) Parametro prioritario per la potabilità dell'acqua secondo la Direttiva 2020/2184/CE;

(2) Sostanza Pericolosa Prioritaria ai sensi della Direttiva 2013/39/UE;

(3) Sostanza Prioritaria ai sensi della Direttiva 2013/39/UE;

(4) Se il limite è superato al pH proprio del rifiuto, il test può essere ripetuto a pH 7,5 - 8 (D.Lgs. 3 settembre 2020);

(5) Questo limite non si applica ad alcune tipologie di rifiuti:

- fanghi prodotti dal trattamento e dalla preparazione di alimenti individuati dai codici dell'elenco europeo dei rifiuti 020301, 020305, 020403, 020502, 020603, 020705; fanghi e rifiuti derivanti dalla produzione e dalla lavorazione di polpa carta e cartone (codici dell'elenco europeo dei rifiuti 030301, 030302, 030305, 030307, 030308, 030309, 030310, 030311 e 030399); fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane (codice dell'elenco europeo dei rifiuti 190805) e fanghi delle fosse settiche (codice 200304), purché trattati mediante processi idonei a ridurre l'attività biologica;
- fanghi individuati dai codici dell'elenco europeo dei rifiuti 040106, 040107, 040220, 050110, 050113, 070112, 070212, 070312, 070412, 070512, 070612, 070712, 170506, 190812, 190814, 190902, 190903, 191304, 191306, purché trattati mediante processi idonei a ridurre in il contenuto di sostanze organiche;
- rifiuti prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane individuati dai codici dell'elenco europeo dei rifiuti 190801 e 190802;
- rifiuti della pulizia delle fognature (codice 200306);
- rifiuti prodotti dalla pulizia di camini e ciminiera individuati dal codice dell'elenco europeo dei rifiuti 200141;
- rifiuti derivanti dal trattamento meccanico individuati dai codici 191210 e 191212 e dal trattamento biologico, individuati dal codice 190501;
- rifiuti derivanti dal trattamento biologico dei rifiuti urbani individuati dai codici 190503, 190604 e 190606, purché sia garantita la conformità con quanto previsto dai Programmi regionali di cui all'art.

5 del D.Lgs 36/2003 e presentino un indice di respirazione dinamico (determinato secondo la norma UNI 11184) non superiore a 1000 mgO₂ /kgSVh.

- (6) Solidi disciolti totali; questo parametro è alternativo a quello dei solfati e dei cloruri, su richiesta del gestore.

Tab 14.3 – Codici di pericolo associabili ad alcune delle sostanze disciplinate nel D.Lgs del 3 settembre 2020 secondo la classificazione REACH.

H400	Molto tossico per gli organismi acquatici
H410	Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata
H411	Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata
H412	Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata
H413	Può essere nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Al fine di predisporre una scala del pericolo chimico quanto più possibile oggettiva sono stati considerati i valori dell'indice HQ_{chim} pari a 1,2 e 1,15 come soglie della totale assenza di pericolo, in quanto equivalenti alla situazione di un campione caratterizzato dalla concentrazione (nell'eluato) di una sostanza, rispettivamente con la maggior gravità di rischio (H400) e appartenente alla tipologia Pericolosa Prioritaria, pari al proprio limite. Superata tale soglia è possibile individuare una "fascia" che si estende fino ai valori di HQ_{chim} pari a 17, equivalente alla situazione di un campione nel quale le concentrazioni nell'eluato di tutte le sostanze coincidono con i rispettivi limiti, ovvero alla sommatoria dei pesi attribuiti a tutti i parametri normati. Tale "fascia" può essere definita di "possibile" pericolo, in quanto può essere ottenuta come risultato di combinazioni pressoché infinite delle concentrazioni chimiche di una o più sostanze, ma che non necessariamente corrisponde ad un reale pericolo chimico. Superato il valore di 17, l'indice HQ esprime un pericolo chimico "conclamato" e il suo multiplo può essere utilizzato in via sperimentale per esprimere una gradualità di tale pericolo, secondo la **tabella 14.4**.

Tab 14.4 - Scala del pericolo chimico integrato sulla base dei parametri previsti dal D.Lgs 3 settembre 2020.

HQ_{chim} (pesi REACH)	HQ_{chim} (pesi Direttive EU)	CLASSE
$\leq 1,20$	$\leq 1,15$	ASSENTE
$1,20 < HQ \leq 17$	$1,15 < HQ \leq 17$	POSSIBILE
$17 < HQ \leq 34$	$17 < HQ \leq 34$	MODERATO
$34 < HQ \leq 68$	$34 < HQ \leq 68$	GRAVE
$68 < HQ \leq 136$	$68 < HQ \leq 136$	MOLTO GRAVE
$HQ > 136$	$HQ > 136$	ESTREMO

14.3 Risultati della stima del pericolo ecotossicologico

Assumendo che una EC_{50} pari al 10 % sia coerente con la classificazione delle diverse categorie di rifiuto, così come emerso dallo studio di Hennebert (Hennebert, 2018), è stato preso in considerazione l'effetto registrato in corrispondenza del 10 % di

concentrazione del lisciviato; laddove quel dato non fosse stato misurato direttamente, esso è stato stimato utilizzando la migliore funzione di regressione (di 1° o 2° in base a R²) degli effetti misurati nell'intorno del 10 % di lisciviato, sulla base della curva dose-risposta individuata da ciascun saggio sul lisciviato 1:10 (p/v).

Dal momento che sono stati ripetuti 3 volte i saggi per ciascun campione con ripetibilità elevata e poiché per ciascuna categoria sono stati testati 3 campioni, i limiti di confidenza derivano dallo scarto tipo di 9 dati.

Nelle **tabella 14.5** vengono riportati gli effetti in corrispondenza del 10 % di lisciviato per i campioni analizzati presso i laboratori ISPRA.

Tabella 14.5 – Effetto dei saggi biologici in corrispondenza del 10 % di concentrazione del lisciviato (rapporto L/S 10:1) ottenuto dai campioni preparati presso i laboratori ISPRA (*D.m.* = *Daphnia magna*; *R.s.* = *Raphidocelis subcapitata*; *A.f.* = *Aliivibrio fischeri*).

Campione	Tipologia	Specie	Effetto Controllo (%)	σ controllo (%)	Repliche controllo	Effetto (campione al 10%)	σ campione (%)	Repliche campione
HP14_003	Car-fluff	<i>D.m.</i>	0,28	1,16	27	0,64	0,96	9
		<i>R.s.</i>	0	9,13	9	88,92	7,95	9
		<i>A.f.</i>	0	4,78	27	17,57	1,93	9
RM_004	Car-fluff	<i>D.m.</i>	0,14	0,83	27	3,57	4,77	9
		<i>R.s.</i>	0	5,50	9	95,31	4,75	9
		<i>A.f.</i>	0	4,94	27	21,43	2,40	9
RM_008	TMB	<i>D.m.</i>	0	0	27	17,61	21,10	9
		<i>R.s.</i>	0	2,91	9	98,82	2,39	9
		<i>A.f.</i>	0	2,76	27	46,81	2,28	9
HP14_009	TMB	<i>D.m.</i>	0,69	2,12	27	18,57	0,87	9
		<i>R.s.</i>	0	1,39	9	46,68	2,96	9
		<i>A.f.</i>	0	2,76	27	46,68	2,28	9
HP14_023	Bottom ash	<i>D.m.</i>	0,14	0,83	27	0	0	9
		<i>R.s.</i>	0	2,31	9	98,56	1,74	9
		<i>A.f.</i>	0	2,83	27	2,30	5,12	9
HP_025	Bottom-ash	<i>D.m.</i>	0,14	0,83	27	78,89	40,29	9
		<i>R.s.</i>	0	2,31	9	100	0	9
		<i>A.f.</i>	0	3,65	27	9,64	10,44	9
HP14_020	Fly-Ashes	<i>D.m.</i>	0	0	27	18,21	9,49	9
		<i>R.s.</i>	0	2,40	9	4,31	1,10	9
		<i>A.f.</i>	0	3,59	27	-0,47	2,39	9
RM_031	Fly-Ashes	<i>D.m.</i>	0	0	27	79,70	11,6	9
		<i>R.s.</i>	0	2,53	9	100	0	9
		<i>A.f.</i>	0	3,36	27	6,73	4,03	9
HP14_018	Fanghi	<i>D.m.</i>	0	0	9	2,58	4,59	9
		<i>R.s.</i>	0	2,37	9	0,57	0,53	9
		<i>A.f.</i>	0	3,66	27	0,04	8,49	9
RM_019	Fanghi	<i>D.m.</i>	0	0	9	0	0	9
		<i>R.s.</i>	0	2,63	9	-1,39	1,28	9
		<i>A.f.</i>	0	2,77	27	-3,22	3,14	9

Tabella 14.6 - Pericolo ecotossicologico derivante dall'integrazione ponderata dei risultati dei saggi biologici ottenuti dai campioni analizzati presso i laboratori ISPRA in funzione delle rispettive soglie biologiche di tossicità (ToxAs = tossicità altamente significativa; ToxS = tossicità significativa; No = tossicità non significativa).

Campione	Waste	Specie	Effetto (%)	Stat.	HQ specifico	HQ soglia batteria	Hazard (1:10)				
HP14_003	Car-Fluff	<i>A. fischeri</i>	17,57	ToxAs	1,29	3,22	2,66				
		<i>D. magna</i>	0,36	No	0,01						
		<i>R. subcapitata</i>	88,92	ToxAs	7,11						
HP14_004		<i>A. fischeri</i>	21,43	ToxAS	1,10		3,05				
		<i>D. magna</i>	3,43	ToxS	1,32						
		<i>R. subcapitata</i>	95,31	ToxAS	0,80						
HP14_008		TMB	<i>A. fischeri</i>	46,81	ToxAS		1,10	3,22	4,30		
			<i>D. magna</i>	17,61	ToxS		1,32				
			<i>R. subcapitata</i>	98,82	ToxAS		0,80				
HP14_009	<i>A. fischeri</i>		46,68	ToxAS	1,10	3,02					
	<i>D. magna</i>		18,00	ToxAS	1,32						
	<i>R. subcapitata</i>		46,68	ToxAS	0,80						
HP14_018	Fanghi		<i>A. fischeri</i>	0,04	No	1,10	3,22		0,19		
			<i>D. magna</i>	4,59	ToxAS	1,32					
			<i>R. subcapitata</i>	0,57	No	0,80					
HP14_019		<i>A. fischeri</i>	3,22	BioAS	1,10	0,06					
		<i>D. magna</i>	0,00	No	1,32						
		<i>R. subcapitata</i>	1,39	No	0,80						
HP14_020		ceneri	<i>A. fischeri</i>	0,47	No	1,10		3,22	0,86		
			<i>D. magna</i>	18,21	ToxAS	1,32					
			<i>R. subcapitata</i>	4,31	ToxAS	0,80					
HP14_031	Fly-Ash		<i>A. fischeri</i>	6,73	ToxAS	1,10	3,22		6,05		
			<i>D. magna</i>	79,70	ToxAS	1,32					
			<i>R. subcapitata</i>	100,00	ToxAS	0,80					
HP14_023			Bottom-ash	<i>A. fischeri</i>	2,30	No			1,10	3,22	2,50
				<i>D. magna</i>	0,14	No			1,32		
				<i>R. subcapitata</i>	98,56	ToxAS			0,80		
HP14_025		<i>A. fischeri</i>		9,64	ToxS	1,10		6,07			
		<i>D. magna</i>		78,86	ToxAS	1,32					
		<i>R. subcapitata</i>		100,00	ToxAS	0,80					

Sulla base delle specifiche soglie biologiche il pericolo ecotossicologico è risultato assente unicamente per i fanghi provenienti dagli impianti di depurazione e per il campione di ceneri leggere HP14_020, mentre le restanti categorie sono risultate caratterizzate da un pericolo più o meno importante e ambientalmente rilevante.

I valori della **tabella 14.6** consentono anche di desumere alcune considerazioni circa l'influenza sulla variabilità dei risultati riconducibile ai diversi soggetti che hanno eseguito la preparativa dei campioni. Considerando un giudizio esperto di tipo qualitativo è possibile affermare l'evidenza di una buona coerenza, in quanto 4 delle 5 categorie esaminate sono state classificate allo stesso modo, indipendentemente dal soggetto preparatore del campione. In particolare, Car-Fluff, TMB e IBA possono essere considerate come "ecotossiche" sotto il profilo strettamente biologico, mentre i fanghi degli impianti di depurazione "non ecotossici". In riferimento alle ceneri leggere, il confronto tra i due campioni non è possibile in quanto provenienti da impianti differenti.

Invece secondo un'ottica più in linea con il sistema di classificazione dei rifiuti, considerando una soglia di tossicità pari al 50 %, vengono stimati livelli di pericolo ecotossicologico ovviamente inferiori (**tabella 14.7**).

Secondo tale criterio, infatti, solo i due campioni HP14_031 e HP14_025 che in precedenza erano risultati con un livello di pericolo particolarmente elevato, mantengono un certo pericolo, ma scendendo alla classe di pericolo "moderato", mentre per tutti gli altri campioni il pericolo ecotossicologico risulta assente.

Tab 14.7 - Pericolo ecotossicologico derivante dall'integrazione ponderata dei risultati dei saggi biologici ottenuti dai campioni analizzati presso laboratori ISPRA rispetto ad una soglia di pericolo pari al 50 % di effetto netto (ToxAs = tossicità altamente significativa; ToxS = tossicità significativa; No = tossicità non significativa).

Campione	Waste	Specie	Effetto (%)	Stat.	HQ specifico	HQ soglia batteria	Hazard		
HP14_003	Car-Fluff	<i>A. fischeri</i>	17,57	ToxAs	0,39	3,22	0,56		
		<i>D. magna</i>	0,36	No	0,00				
		<i>R. subcapitata</i>	88,92	ToxAs	1,42				
HP14_004	Car-Fluff	<i>A. fischeri</i>	21,43	ToxAS	0,47		3,22	0,65	
		<i>D. magna</i>	3,43	ToxS	0,09				
		<i>R. subcapitata</i>	95,31	ToxAS	1,52				
HP14_008	TMB	<i>A. fischeri</i>	46,81	ToxAS	1,03			3,22	0,95
		<i>D. magna</i>	17,61	ToxS	0,44				
		<i>R. subcapitata</i>	98,82	ToxAS	1,58				
HP14_009	TMB	<i>A. fischeri</i>	46,68	ToxAS	1,03	3,22			0,70
		<i>D. magna</i>	18,00	ToxAS	0,48				
		<i>R. subcapitata</i>	46,68	ToxAS	0,75				

Campione	Waste	Specie	Effetto (%)	Stat.	HQ specifico	HQ soglia batteria	Hazard	
HP14_018	Fanghi	<i>A. fischeri</i>	0,04	No	0,00		0,47	
		<i>D. magna</i>	4,59	ToxAS	0,12			
		<i>R. subcapitata</i>	0,57	No	1,41			
HP14_019		<i>A. fischeri</i>	3,22	BioAS	0,05		0,02	
		<i>D. magna</i>	0,00	No	0,00			
		<i>R. subcapitata</i>	1,39	No	0,00			
HP14_020		ceneri	<i>A. fischeri</i>	0,47	No		0,00	0,17
			<i>D. magna</i>	18,21	ToxAS		0,48	
			<i>R. subcapitata</i>	4,31	ToxAS		0,07	
HP14_031	Fly-Ash		<i>A. fischeri</i>	6,73	ToxAS	0,15	2,47	
			<i>D. magna</i>	79,70	ToxAS	2,10		
			<i>R. subcapitata</i>	100,00	ToxAS	1,60		
HP14_023	Bottom-ash		<i>A. fischeri</i>	2,30	No	0,01	0,49	
			<i>D. magna</i>	0,14	No	0,00		
			<i>R. subcapitata</i>	98,56	ToxAS	1,58		
HP14_025		<i>A. fischeri</i>	9,64	ToxS	0,20	2,55		
		<i>D. magna</i>	78,86	ToxAS	2,08			
		<i>R. subcapitata</i>	100,00	ToxAS	1,60			

LEGENDA	
HQ _{eco}	LIVELLO DI PERICOLO ECOTOSSICOLOGICO
$HQ_{eco} \leq 1$	Assente
$1 < HQ_{eco} \leq 1,5$	Trascurabile
$1,5 < HQ_{eco} \leq 3$	Moderato
$3 < HQ_{eco} \leq 6$	Grave
$6 < HQ_{eco} \leq 10$	Molto grave

14.4 Risultati della valutazione del pericolo chimico

Utilizzando l'indice sintetico di cui al paragrafo 14.2 e i pesi attribuiti alle diverse sostanze secondo i criteri descritti nel medesimo paragrafo è stato calcolato il pericolo chimico rispetto ai limiti della normativa sull'accettabilità in discarica dei rifiuti non pericolosi, utilizzando sia i pesi delle sostanze relativi alla classificazione REACH, sia i pesi delle sostanze relativi alla classificazione secondo il D.Lgs 172/2015, con una logica quindi di carattere più ambientale in questo ultimo caso. Ne

discendono, pertanto, 2 distinte valutazioni in base alle combinazioni possibili tra limiti di legge e pesi attribuiti ai diversi parametri.

I risultati sono riepilogati nella **tabella 14.8**.

È importante evidenziare che il D.Lgs del 3 settembre 2020 riporta un pannello analitico di sostanze piuttosto limitato, rendendo, di conseguenza, ristretta la valutazione del pericolo chimico alle sole sostanze per le quali è disponibile un limite di riferimento, senza considerare la possibilità che altre sostanze presenti nei lisciviati possano contribuire a determinarne il pericolo chimico. Poiché per ragioni tecniche non è stato possibile analizzare tutti i parametri previsti dal D.Lgs 172/2020, in particolare TDS, DOC, Se, Sb e Mo, in via cautelativa la concentrazione di queste sostanze è stata posta pari al limite stesso della normativa.

Sulla base dei pesi e dei criteri di giudizio attribuiti all'indice sintetico la maggior parte dei campioni è risultata collocabile proprio nella classe di pericolo "possibile", in quanto caratterizzati da pochi superamenti e di lieve entità, di cui il maggior contributo è dovuto a Cd e/o Pb (anche Sb figura nella tabella 14.8 in quanto, in presenza di deboli superamenti di altri parametri, è stato posto cautelativamente uguale al limite poiché non analizzato). Solo il campione HP14_009 appartenente alla categoria dei TMB ha mostrato un pericolo chimico "grave" rispetto all'ammissibilità in discarica per rifiuti non pericolosi.

Tab 14.8 – Indice di pericolo chimico applicato ai campioni rispetto alla normativa sull'accettabilità in discarica dei rifiuti, utilizzando i pesi per il regolamento REACH e per la classificazione delle sostanze secondo la Direttiva 39/2013/EU.

Campione	tipo	Criterio pesi	HQ _{chim}	Hazard	Max % contributo HQ	Parametro più rilevante	nr. parametri eccedenti
HP14_003	Car-fluff	REACH	8,81	Possibile	71,24	Cd	4
		D.Lgs 172/15	8,44		71,29	Cd	4
HP14_004	Car-fluff	REACH	21,61	Moderato	88,68	Cd	4
		D.Lgs 172/15	20,80		88,29	Cd	4
HP14_008	TMB	REACH	20,61	Moderato	87,34	Cd	4
		D.Lgs 172/15	19,75		87,36	Cd	4
HP14_009	TMB	REACH	42,64	Grave	94,20	Cd	4
		D.Lgs 172/15	40,96		93,98	Cd	4
HP14_018	Fanghi	REACH	2,48	Possibile	46,40	Sb	3
		D.Lgs 172/15	3,44		45,05	Sb	3
HP14_019	Fanghi	REACH	2,38	Possibile	44,88	Sb	3
		D.Lgs 172/15	3,44		44,94	Sb	3
HP14_020	Fly-ash	REACH	12,60	Possibile	65,71	Cr _{tot}	5
		D.Lgs 172/15	14,26		50,80	Cr _{tot}	5
HP14_031	Fly-ash	REACH	30,13	Moderato	80,15	Pb	5
		D.Lgs 172/15	31,49		70,30	Pb	5
HP14_023	IBA	REACH	5,85	Possibile	56,63	Pb	4
		D.Lgs 172/15	5,47		55,54	Pb	4
HP14_025	IBA	REACH	7,50	Possibile	67,64	Pb	4
		D.Lgs 172/15	7,08		65,75	Pb	4

Non si osservano importanti differenze confrontando i valori di HQ_{chim} ottenuti pesando diversamente le sostanze rispetto ai criteri del regolamento REACH e del D.Ls 172/2015, in quanto i superamenti interessano prevalentemente sostanze con il maggior peso, essendo ricadenti nelle codifiche di pericolo più grave (H400) e definite come Pericolose Prioritarie o Prioritarie.

14.5 Valutazione integrata del pericolo chimico-ecotossicologico e attribuzione della caratteristica “ecotossico” HP14 ai campioni esaminati

Sulla base del confronto qualitativo di cui alla **tabella 14.9**, emergono con evidenza i differenti aspetti che ciascuna tipologia di pericolo è in grado di cogliere e l'importanza della loro successiva integrazione.

Tab 14.9 – Confronto qualitativo del livello di pericolo chimico ed ecotossicologico ottenuto applicando gli indici sintetici della valutazione integrata ponderata, secondo l'approccio WOE.

Campione	tipo	Riferim.	Pericolo chimico	Pericolo ecotossicologico (soglie biologiche)	Pericolo ecotossicologico (soglia di pericolo)
HP14_003	Car-fluff	D.Lgs 172/15 REACH	Possibile	Moderato	Assente
HP14_004	Car-fluff	D.Lgs 172/15 REACH	Moderato	Grave	Assente
HP14_008	TMB	D.Lgs 172/15 REACH	Moderato	Grave	Assente
HP14_009	TMB	D.Lgs 172/15 REACH	Grave	Grave	Assente
HP14_018	Fanghi	D.Lgs 172/15 REACH	Possibile	Assente	Assente
HP14_019	Fanghi	D.Lgs 172/15 REACH	Possibile	Assente	Assente
HP14_020	Fly-ash	D.Lgs 172/15 REACH	Possibile	Assente	Assente
HP14_031	Fly-ash	D.Lgs 172/15 REACH	Moderato	Molto grave	Moderato
HP14_023	IBA	D.Lgs 172/15 REACH	Possibile	Moderato	Assente
HP14_025	IBA	D.Lgs 172/15 REACH	Possibile	Molto grave	Moderato

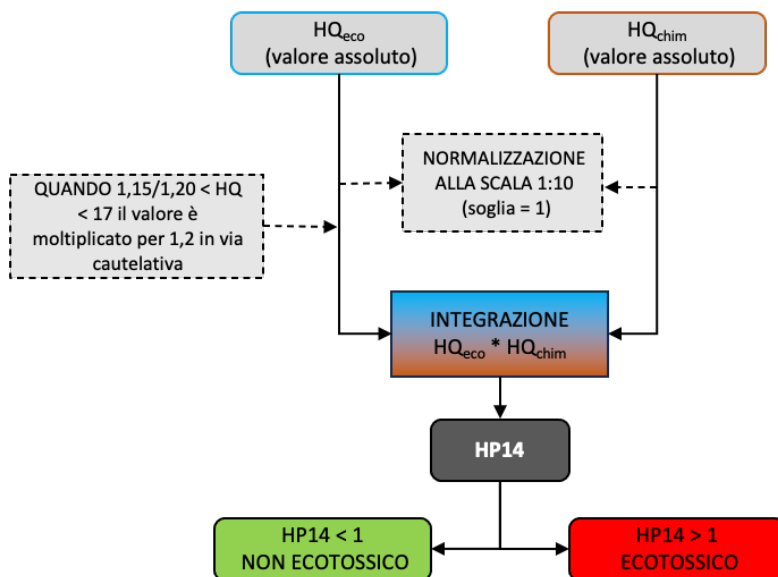
Il pericolo chimico colloca 6 campioni esaminati, appartenenti a diverse categorie di rifiuti, nella classe di pericolo “possibile” a causa del superamento non particolarmente importante di una o poche sostanze rispetto ai limiti normativi di riferimento.

Il concetto di “pericolo” viene confermato sotto il profilo strettamente biologico. Infatti, utilizzando le soglie biologiche, solo i campioni appartenenti alla categoria dei fanghi non presentano un pericolo ecotossicologico mentre per gli altri è evidenziato un pericolo che, per i campioni HP14_25 e HP14_031 appartenenti alle bottom-ash e

alle ceneri leggere, rimane presente anche nel caso si consideri la soglia di tossicità al 50 %. Per questi ultimi casi è bene ricordare che si tratta di campioni caratterizzati da valori di pH molto basici, il che ha avuto sicuramente un effetto importante sulla tossicità osservata.

Come ulteriore evoluzione dell'indice per l'attribuzione della caratteristica di ecotossicità (HP14) rispetto a quanto già pubblicato in Onorati et al. 2023 (Onorati et al., 2023), nella casistica esaminata nel presente lavoro si è ritenuto opportuno aumentare il fattore HQ_{chim} del 20 % per quei casi ricadenti nella classe di pericolo "possibile" per ragioni cautelative. Pertanto, il passaggio finale di integrazione delle due linee di evidenza consiste essenzialmente in una normalizzazione a scala 1:10 di entrambe gli HQ e nella loro moltiplicazione. La soglia tra la presenza e l'assenza di pericolo ambientale sarà pertanto pari a 1. Tale valore potrebbe rappresentare al tempo stesso la soglia quantitativa per l'attribuzione della caratteristica HP14, secondo quanto illustrato nel flow-chart di **figura 14.3**.

Fig 14.3 – Criterio di integrazione e normalizzazione dei due indici, in un unico indice sintetico del pericolo per l'attribuzione della caratteristica di ecotossicità secondo la codifica HP14.



L'applicazione di tale procedura ai campioni oggetto della presente attività sperimentale produce gli effetti di cui alla **tabella 14.10**.

Tab 14.10 – Ipotesi di attribuzione della caratteristica HP14 secondo un approccio WOE di integrazione delle due linee di evidenza (chimica ed ecotossicologia).

HQ_{HP14}				
CAMPIONE	Pesi REACH		Pesi DIRETTIVE EU	
	Soglie BIOLOGICHE	Soglia DI PERICOLO	Soglie BIOLOGICHE	Soglia DI PERICOLO
HP14_003 (car-fluff)	5,053	1,064	4,768	1,004
HP14_004 (car-fluff)	7,412	1,580	7,248	1,545
HP14_008 (TMB)	16,451	3,634	15,938	3,521
HP14_009 (TMB)	7,139	1,655	6,967	1,615
HP14_018 (fanghi)	0,265	0,657	0,268	0,664
HP14_019 (fanghi)	0,083	0,028	0,085	0,028
HP14_020 (fly-ash)	1,899	0,375	1,922	0,380
HP14_031 (fly-ash)	18,113	7,395	18,658	7,617
HP14_023 (IBA)	4,161	0,816	3,916	0,767
HP14_025 (IBA)	10,899	4,579	10,251	4,306

LEGENDA	PERICOLO AMBIENTALE	HP14
HQ ≤ 1	ASSENTE	NO
1 < HQ ≤ 2	LIEVE	SI
2 < HQ ≤ 6	MODERATO	SI
6 < HQ ≤ 24	GRAVE	SI
HQ > 24	SEVERO	SI

Sulla base di tale ipotesi i campioni di rifiuto esaminati nel presente studio appartenenti alla categoria dei fanghi (HP14_018 e HP14_019) verrebbero giudicati in via sperimentale “non ecotossici” in tutte le loro combinazioni di valutazione; i campioni TMB (HP14_08 e HP14_09) e car-fluff (HP14_003 e HP14_004) risulterebbero “ecotossici” in tutti i casi, sebbene l’adozione della soglia di pericolo (50 %) riduca fortemente il valore dell’incidenza di pericolo HQ a livelli lievi o al massimo moderati. Riguardo le ceneri sia leggere (HP14_20 e HP14_31) che pesanti (HP14_023 e HP14_025) l’adozione delle due tipologie di soglie costituisce l’elemento discriminante, in quanto rispetto alle soglie biologiche tutti i campioni risulterebbero “ecotossici”, mentre rispetto alla soglia di pericolo i campioni HP14_020 e HP14_023 sarebbero catalogabili come “non ecotossici”.

Occorre ribadire che tale giudizio non è riferito alla categoria di rifiuti in sé, ma soltanto agli specifici campioni esaminati in questa attività sperimentale.

14.6 Automazione dei calcoli per la stima del pericolo ambientale e la classificazione HP14

In considerazione della relativa complessità dei calcoli previsti a partire dalle risultanze analitiche chimiche ed ecotossicologiche che prevede diversi livelli successivi di aggregazione di dati eterogenei, al fine di agevolare l'elaborazione dei dati è stato predisposto un prototipo di foglio elettronico che automatizza l'applicazione degli indici, restituendo direttamente i valori di HQ e l'attribuzione della caratteristica HP14.

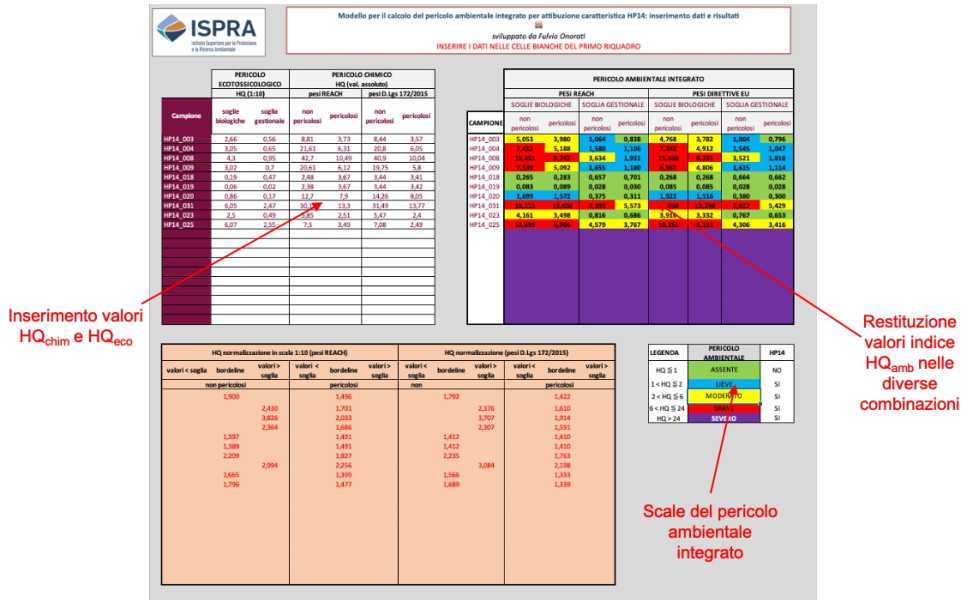
La schermata di interesse per l'utente relativa al calcolo del pericolo chimico (**figura 14.4**) presenta un riquadro con celle bianche e vuote per l'inserimento dei risultati delle analisi chimiche sugli eluati dei campioni di rifiuto e 4 riquadri nei quali verranno restituiti automaticamente i valori di HQ_{chim} con alcune informazioni aggiuntive, ciascuno dei quali è riferito a una delle possibili combinazioni di calcolo del pericolo chimico, ovvero:

- limiti di accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi e pericolosi ai sensi del D.Lgs 03.09.2020 e pesi dei parametri secondo i criteri previsti dal Regolamento (CE) n.1907/2006 (REACH);
- limiti di accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi e pericolosi ai sensi del D.Lgs 03.09.2020 e pesi dei parametri secondo la prioritizzazione di cui alla Direttive 39/2013/UE e 2020/2184/CE.

La schermata di integrazione del pericolo ecotossicologico e chimico (figura 14.5), quale passaggio finale per la stima del pericolo ambientale, presenta due riquadri di interesse per l'utente. Il primo è destinato all'inserimento dei valori dei due indici sintetici relativi al pericolo chimico ed ecotossicologico (HQ_{chim} e HQ_{eco}); nel secondo riquadro vengono restituiti automaticamente i valori dell'indice di pericolo ambientale integrato HQ_{amb} nelle 4 possibili combinazioni, ovvero:

1. Limiti di accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi ai sensi del D.Lgs 03.09.2020 + pesi dei parametri secondo i criteri previsti dal Regolamento (CE) n.1907/2006 (REACH) + soglie biologiche di tossicità specifiche per ciascuna tipologia di saggio impiegato;
2. Limiti di accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi ai sensi del D.Lgs 03.09.2020 + pesi dei parametri secondo i criteri previsti dal Regolamento (CE) n.1907/2006 (REACH) + soglia di pericolo uguale per tutti i saggi biologici (50%);
3. Limiti di accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi ai sensi del D.Lgs 03.09.2020 + pesi dei parametri secondo la prioritizzazione di cui alla Direttive 39/2013/UE e 2020/2184/CE + soglie biologiche di tossicità specifiche per ciascuna tipologia di saggio impiegato;

Fig 14.5 - Schermata di integrazione finale per la stima del pericolo ambientale integrato e l'attribuzione della caratteristica HP14 (ecotossico).



15 Classificazione HP14: confronto tra metodo convenzionale, integrato e limiti di ammissibilità in discarica

I risultati delle determinazioni effettuate sui lisciviati dei campioni di rifiuti analizzati nell'ambito del progetto sono stati confrontati con i valori limite previsti dalla normativa in materia di smaltimento in discarica dei rifiuti (D.lgs. 121/2020). Quest'ultima prescrive di effettuare una prova di conformità tramite un "test di cessione", secondo quanto previsto dalla norma tecnica EN UNI 12457-2.

Nell'ambito del presente lavoro i lisciviati sono stati ottenuti seguendo il medesimo criterio tecnico, ponendo a confronto i valori di concentrazione determinati con i limiti previsti dalla normativa, ovvero i limiti per lo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi, al fine di poter fornire indicazioni generali sulle caratteristiche di tali rifiuti.

Va sottolineato, tuttavia, che le considerazioni esposte hanno un valore generale e strettamente limitato all'ambito in cui il lavoro è stato condotto e in nessun modo possono costituire un giudizio assoluto sulla specifica categoria di rifiuto a cui i campioni analizzati appartengono. Inoltre, le tipologie di rifiuti analizzati sono (ad esclusione delle fly-ash) ascrivibili a codici specchio dell'EER (Mirror Entry), per cui la verifica dell'assenza di pericolosità non è assoluta e definita a priori, ma va di volta in volta verificata. Occorre infine considerare che il "giudizio" espresso per ciascun campione è in funzione dei soli parametri misurati.

Nella **tabella 15.1** sono riportate le valutazioni effettuate sulla base delle determinazioni analitiche rispetto a 5 approcci:

1. il confronto con i limiti per lo smaltimento in discarica di rifiuti non pericolosi;
2. la valutazione del pericolo ecotossicologico effettuata con il metodo convenzionale sui rifiuti tal quali (Regolamento UE 2017/997);
3. la valutazione del "pericolo chimico" derivato dall'approccio ponderato/integrato (secondo D.Lgs 172/15 con limiti in discarica per rifiuti non pericolosi);
4. la valutazione del "pericolo ecotossicologico" derivato dall'approccio ponderato/integrato;
5. la valutazione integrata delle due linee di evidenza, chimica ed ecotossicologica.

Dall'analisi delle risultanze conclusive dello studio effettuato rispetto ai diversi criteri di attribuzione della caratteristica HP 14 "ecotossico", si evidenzia una notevole differenza complessiva nei giudizi ottenuti.

Le caratteristiche chimiche dei lisciviati sono risultati compatibili allo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi ai sensi del D.Lgs. 121/2020 per 4 dei 17 campioni analizzati: due appartenenti alla categoria dei fanghi (HP14_018 e HP14_019), uno appartenente alle ceneri pesanti (HP14_021) e uno per quanto riguarda il fluff da VFU (HP14_001).

L'applicazione del metodo convenzionale basato sulle sole evidenze chimiche è risultato essere un criterio di dubbia fondatezza scientifica sotto il profilo ambientale, restrittivo e poco discriminatorio, in base al quale i campioni vengono giudicati "ecotossici" e classificati HP14, con l'eccezione di HP14_008 e HP14_022, appartenenti alla categoria dei TMB. A questo proposito occorre precisare che in questo contesto il calcolo è stato effettuato in maniera cautelativa, in quanto non è stata considerata la possibile speciazione chimica degli elementi, ma la forma più pericolosa di ciascun contaminante. Ciò risulta particolarmente evidente per i "fanghi" provenienti dagli impianti di depurazione, sebbene questi presentino concentrazioni chimiche compatibili con la discarica di rifiuti non pericolosi e non abbiano manifestato effetti tossici significativi.

Il processo di aggregazione ponderata delle caratteristiche chimiche ed ecotossicologiche sviluppato nella presente attività di ricerca sembra presentare una migliore capacità discriminatoria, potendo esprimere in modo graduale un reale pericolo ambientale nei suoi diversi scenari. Degli 11 campioni per i quali è stato possibile verificare l'intero percorso analitico e valutativo risulterebbero "non ecotossici", indipendentemente dalle soglie di tossicità di riferimento, solo quelli appartenenti alla categoria dei fanghi. A questi si aggiungono un campione del tipo bottom-ash (HP14_023) e uno fly-ash (HP14_020) nel caso si faccia riferimento alla soglia di pericolo, più congruente con l'attuale sistema di classificazione dei rifiuti, considerando anche che il campione car-fluff HP14_003 si colloca tra gli "ecotossici" solo per un lievissimo superamento della soglia alla terza cifra decimale.

Dal lato opposto i campioni caratterizzati dal maggior pericolo ambientale sono risultati:

- a. HP14_008, principalmente a causa delle elevate concentrazioni di Cd, sostanza Pericolosa Prioritaria ai sensi del D.Lgs 172/2020, e per i rilevanti effetti ecotossicologici misurati per l'intera batteria di saggi biologici;
- b. HP14_031, a causa delle concentrazioni di Pb e degli effetti tossici piuttosto evidenti che, anche in questo caso, inducono alla stima di un elevato pericolo ecotossicologico.

Tab 15.1 – quadro riassuntivo delle valutazioni derivate dalla comparazione dei risultati dei differenti approcci utilizzati:

[1] limiti per lo smaltimento in discarica per rifiuti non-pericolosi;

[2] classificazione secondo il metodo convenzionale di cui al Reg. UE 2017/997;

[3] classificazione secondo l'approccio sperimentale basato sulla stima del pericolo ambientale integrato

Campione	Tipologia Rifiuto	Conformità smaltimento in discarica di rifiuti NP (D.lgs. 121/2020) [1]		Metodo convenzionale (Reg. UE 2017/997) [2]		Pericolo ambientale integrato [3]			
		classificazione	Parametri rilevanti	classificazione	Parametri rilevanti	Pesi REACH		Pesi Direttive EU	
						Soglie di tossicità biologica	Soglia di pericolo	Soglie di tossicità biologica	Soglia pericolo
HP14_003	car-fluff	H	Cd	HP14	Cu; Zn; Fe; C10-C40	HP14	HP14	HP14	HP14
HP14_004	car-fluff	H	Cd	HP14	Pb; Cu; Zn; Fe; C10-C40	HP14	HP14	HP14	HP14
HP14_008	TMB	H	Cd	Non ecotossico	-	HP14	HP14	HP14	HP14
HP14_009	TMB	H	Cd	HP14	Fe; Cu	HP14	HP14	HP14	HP14
HP14_023	bottom-ash	H	Pb	HP14	Fe; Pb; Cu Zn	HP14	Non ecotossico	HP14	Non ecotossico
HP14_025	bottom-ash	H	Pb	HP14	Fe; Pb; Cu Zn	HP14	HP14	HP14	HP14
HP14_020	fly-ash	H	Cl; Cr	HP14	Fe; Pb; Zn	HP14	Non ecotossico	HP14	Non ecotossico
HP14_031	fly-ash	H	Cl; Pb	HP14	Fe; Pb; Zn	HP14	HP14	HP14	HP14
HP14_018	fanghi	NH	-	HP14	Fe; Zn	Non ecotossico	Non ecotossico	Non ecotossico	Non ecotossico
HP14_019	fanghi	NH	-	HP14	Fe; Zn	Non ecotossico	Non ecotossico	Non ecotossico	Non ecotossico

16 Conclusioni generali

Con l'entrata in vigore il 5 luglio 2018 del Reg. 2017/997 viene completato il quadro di riferimento relativo alle caratteristiche di pericolo per i rifiuti con i criteri per la definizione dell'ecotossicità. Il regolamento, che modifica l'Allegato III alla Direttiva 2008/98/CE, introduce i criteri per l'attribuzione ai rifiuti della caratteristica di pericolo "ecotossico" (HP14) attraverso l'applicazione del cosiddetto metodo "*convenzionale*", in base al quale l'ecotossicità è verificata sotto il profilo chimico, ricorrendo a specifiche sommatorie delle concentrazioni delle sostanze classificate "ecotossiche", ai sensi del Regolamento 2008/1272/CE (regolamento CLP).

Il metodo convenzionale, che prevede l'individuazione delle categorie e classi di pericolo delle sostanze contenute nei rifiuti, è applicato facendo riferimento alla classificazione riportata nel Regolamento CLP e nelle relative banche dati dell'ECHA, mentre la determinazione delle caratteristiche di pericolo dei rifiuti viene effettuata sulla base dei criteri e dei valori limite previsti dall'allegato III alla Direttiva 2008/98/CE.

L'attribuzione della caratteristica di pericolo HP14 può essere determinata anche tramite l'esecuzione di prove sperimentali secondo metodi "*pertinenti*" al Reg. 2008/440/CE, oppure sulla base di "*altri metodi di prova e linee guida riconosciuti a livello internazionale*" (ottavo considerando Reg. UE 2017/997). In tal caso, i risultati delle prove ecotossicologiche sono considerati prevalenti rispetto alla valutazione effettuata con il metodo convenzionale. Il Reg. (CE) 997/2017 quindi, consente l'utilizzo di metodi di prova per attribuire la caratteristica di pericolo HP14, ma la Commissione Europea demanda ai singoli Stati Membri la decisione, "*caso per caso, in merito all'accettabilità e all'interpretazione dei risultati derivanti dalla caratterizzazione ecotossicologica dei rifiuti che utilizzano biotest, ivi incluso, se del caso, considerazioni sulla biodisponibilità e bioaccessibilità*" (UE Com, 2018).

Ai fini dell'attribuzione della caratteristica di pericolo HP14 i criteri e le procedure previsti per le sostanze e le miscele ai sensi del regolamento CLP non sono direttamente applicabili ai rifiuti ed è quindi necessario procedere con ragionevolezza, al fine di stabilire quale sia l'approccio metodologico più adeguato allo scopo.

Il presente studio, inquadrato nell'ambito di un atto convenzionale MASE-ISPRA, ha avuto per oggetto "lo sviluppo di una procedura sperimentale per la classificazione dei rifiuti in relazione alla caratteristica di pericolo ecotossico HP14", con l'obiettivo prioritario di identificare una procedura adeguata ai fini dell'attribuzione della caratteristica di pericolo HP14 ai rifiuti, in coerenza con il sistema di classificazione in vigore (UE Dec., 2000).

Attraverso un'estesa attività analitica chimico-ecotossicologica, le risultanze prodotte hanno consentito di formulare una proposta per una nuova procedura a carattere sperimentale, basata su un approccio di tipo Weight Of Evidence (WOE). Tale procedura, superando il classico approccio tabellare chimico e/o ecotossicologico, introduce un metodo di integrazione ponderata che, tramite indici sintetici chimici ed ecotossicologici, consente di valutare in maniera più realistica il pericolo ambientale complessivo di un rifiuto.

La realizzazione del progetto ha visto il coinvolgimento attivo delle Agenzie Regionali di Lombardia, Emilia-Romagna e Toscana nella fase sperimentale e delle associazioni di categoria e i gestori degli impianti sin dall'inizio delle fasi di pianificazione delle attività e degli obiettivi, in un percorso di collaborazione e massima condivisione.

Le tipologie di rifiuto oggetto di indagine sperimentale sono state:

1. 191003*/191004 fluff - frazione leggera e polveri, contenenti sostanze pericolose / fluff - frazione leggera e polveri, diversi da quelli di cui alla voce 19 10 03 (Car-fluff);
2. 191211*/191212 altri rifiuti (compresi materiali misti) prodotti dal trattamento meccanico dei rifiuti, contenenti sostanze pericolose / altri rifiuti (compresi materiali misti) prodotti dal trattamento meccanico dei rifiuti, diversi da quelli di cui alla voce 19 12 11 (TMB);
3. 190111*/190112 ceneri pesanti e scorie, contenenti sostanze pericolose / ceneri pesanti e scorie, diverse da quelle di cui alla voce 19 01 11 (bottom ash o IBA);
4. 190113*/190114 ceneri leggere, contenenti sostanze pericolose / ceneri leggere, diverse da quelle di cui alla voce 19 01 13 (Fly-ash);
5. 190813*/190814 fanghi contenenti sostanze pericolose prodotti da altri trattamenti delle acque reflue industriali / fanghi prodotti da altri trattamenti delle acque reflue (Fanghi).

I campioni sono stati resi disponibili dai gestori di impianti dislocati nel Lazio, Lombardia, Campania, Emilia-Romagna e Piemonte, in modo tale da disporre di più campioni prodotti da impianti distinti, ma appartenenti alla medesima categoria. Complessivamente, dopo le fasi di preparativa, sono stati trattati oltre 450 campioni di prova per le analisi chimiche ed ecotossicologiche.

Ciascun campione di rifiuto è stato caratterizzato mediante l'esecuzione di analisi chimiche sul tal quale e sul lisciviato. In particolare, sul campione tal quale sono stati ricercati metalli ed elementi in tracce, idrocarburi C10-C40; idrocarburi policiclici aromatici (IPA); BTEX e stirene, policlorobifenili (PCB) ed esaclorobenzene (HCB); sul lisciviato sono stati ricercati metalli, idrocarburi totali, IPA, anioni e cationi.

Analogamente, ciascun campione di rifiuto, al fine di determinarne la tossicità per l'ambiente acquatico, è stato sottoposto ad una batteria di saggi biologici, composta dalle seguenti specie-test:

- *Daphnia magna* (saggio acuto di immobilizzazione);
- *Allivibrio fischeri* (saggio acuto di inibizione della bioluminescenza naturale);
- *Raphidocelis (Pseudokirchneriella) subcapitata* (saggio subcronico di inibizione della crescita algale).

Tutte le prove analitiche, compresa la fase di preparazione dei campioni (vaghiatura, riduzione granulometrica, quartatura, preparazione del lisciviato), hanno fatto riferimento a metodi ISO, UNI, EPA o ad altre metodologie standardizzate riconosciute a livello internazionale.

I campioni di rifiuto sono stati sottoposti a prove di lisciviazione con rapporto L/S di 10:1, in conformità alla norma UNI EN 12457-2.

Allo scopo di valutare l'incidenza della variabilità analitica attribuibile alle fasi di preparativa sono stati monitorati nei lisciviati come traccianti alcuni anioni e cationi (cloruri, nitrati, solfati, ioni ammonio). L'analisi statistica delle risultanze prodotte, assieme ai dati delle altre analisi chimiche ed ecotossicologiche, hanno dimostrato una "buona" ripetibilità delle misure, soprattutto in riferimento alle repliche provenienti dal medesimo campione. Quindi è possibile affermare che le attività sono state svolte con procedure per la preparazione e l'analisi relativamente omogenee e i risultati ottenuti possono essere ritenuti rappresentativi, anche considerando la variabilità caratteristica dei sistemi biologici (saggi biologici) e la variabilità intrinseca di una matrice complessa all'origine come quella dei rifiuti.

L'applicazione del metodo "convenzionale", basato sulla sommatoria del contenuto dei contaminati rilevanti per l'ambiente acquatico (Regolamento UE 2017/997), ha attribuito la caratteristica di pericolo "ecotossico" (HP14) a quasi tutti campioni di rifiuto oggetto di indagine. In particolare:

- tutti i campioni di Car-fluff sono risultati "ecotossici" per la presenza di Cu, Zn, Fe e idrocarburi C₁₀-C₄₀;
- 2 campioni su 4 per TMB sono risultati "ecotossici" per la presenza di Fe, Cu e/o Zn;
- tutti i campioni appartenenti alla categoria delle scorie bottom-ash sono risultati "ecotossici" per la presenza di Fe, Pb, Cu e Zn;
- tutti i campioni appartenenti alla categoria delle ceneri leggere fly-ash sono risultati "ecotossici" per la presenza di Fe, Pb e Zn;

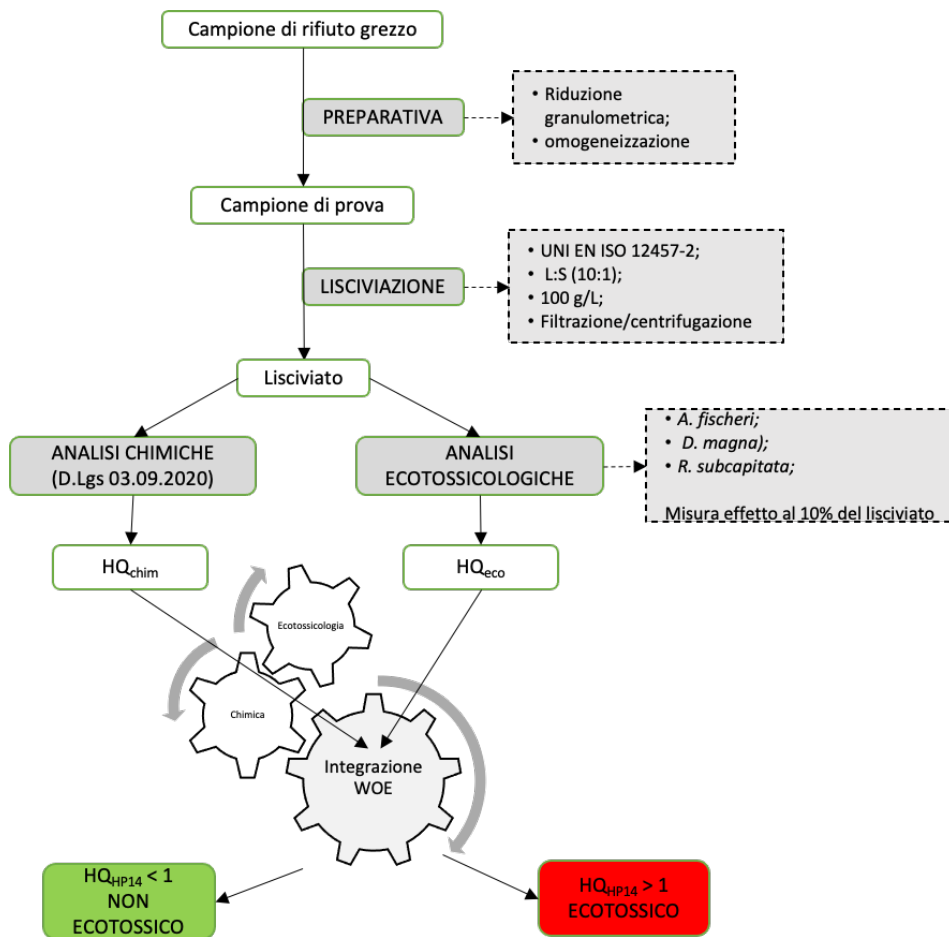
-
- 2 campioni su 3 appartenenti alla categoria dei fanghi da impianti di trattamento di reflui industriali sono risultati “ecotossici” per la presenza di Fe e Zn.

In questo caso è bene precisare che, non avendo a disposizione informazioni adeguate al fine di determinare con ragionevole certezza la speciazione dei contaminanti presenti nei campioni, è stata considerata in via cautelativa la loro forma più tossica per l’ambiente acquatico in base alle informazioni presenti nella banca dati ECHA. Tuttavia, se si considera la frazione dei contaminanti che viene solubilizzata nel lisciviato, ovvero quella realmente responsabile della maggior parte degli effetti biologici nei riguardi delle comunità acquatiche, occorre evidenziare che le sostanze che hanno determinato la classificazione di pericolo del campione con il metodo convenzionale sono state scarsamente ritrovate nei lisciviati, spesso in concentrazioni trascurabili o al limite della quantificazione. Ad esempio, per il campione di car-fluff tutti i metalli hanno presentato percentuali di rilascio al di sotto dell’1 %, tranne il mercurio (circa il 3 %); per bottom-ash il rilascio di metalli e IPA è risultato spesso non quantificabile; solo il campione di fly-ash ha presentato un discreto rilascio di Cr (intorno al 13 %); il campione di fango, infine, ha presentato uno scarsissimo rilascio delle sostanze analizzate, con tracce di fenantrene e idrocarburi C₁₀-C₄₀; addirittura, nel campione di bottom-ash il Ferro, contenuto in quantità rilevanti nel tal quale e che rientra tra i metalli pericolosi, è risultato non quantificabile nel lisciviato.

La proposta di procedura di valutazione della ecotossicità tramite un approccio di integrazione ponderata finalizzata alla stima del pericolo ambientale è stata applicata proprio alle caratteristiche chimiche ed ecotossicologiche del lisciviato.

Nella **figura 16.1** viene riepilogato l’intero schema procedurale della proposta di classificazione.

Fig 16.1 - Flow-chart riepilogativo dell'intera procedura di classificazione per l'attribuzione della caratteristica HP14 a un generico campione di rifiuto.



Si tratta di una procedura di calcolo opportunamente derivata da quella già recepita nell'Allegato Tecnico del D.M. 173/2016 che definisce la qualità dei sedimenti marini, disciplinando la loro gestione, nella quale i riferimenti chimici, le specie test e i pesi delle diverse variabili specifiche per gli ambienti marini sono stati sostituiti e adattati alla valutazione dell'impatto di matrici complesse come i rifiuti nei confronti degli ambienti acquatici. La struttura degli indici sintetici (chimico ed ecotossicologico) è rimasta invariata:

- a. l'indice ecotossicologico fornisce una stima del pericolo sulla base degli effetti misurati da ciascun saggio biologico rispetto alla specifica soglia di

tossicità, corretta poi da un fattore dipendente dalla significatività statistica della differenza tra il controllo sperimentale e il campione, la tipologia di endpoint misurato e l'esposizione (acuta o cronica);

- b. l'indice chimico fornisce una stima del pericolo sulla base del numero, dell'entità dei superamenti rispetto al riferimento e della tipologia di sostanza a ciascuna della quale è attribuito un peso specifico.

Per quanto riguarda l'indice di pericolo chimico (HQ_{chim}), sulla base dei pesi e dei criteri di giudizio attribuiti, la maggior parte dei campioni è risultata collocabile nella classe di pericolo "possibile", in quanto caratterizzati da pochi superamenti di lieve entità, di cui il maggior contributo è dovuto a Cd e/o Pb. Solo il campione HP14_009 appartenente alla categoria dei TMB ha mostrato un pericolo chimico "grave" rispetto all'ammissibilità in discarica per rifiuti non pericolosi.

L'indice di pericolo ecotossicologico (HQ_{eco}) che integra gli effetti dei saggi stimati in corrispondenza di una concentrazione del lisciviato pari al 10 % e con l'attribuzione di una soglia di tossicità caratteristica per ciascuna specie-test (soglia di tossicità biologica), ha individuato l'assenza di pericolo solo per i campioni appartenenti alla categoria dei fanghi e per il campione di ceneri leggere HP14_020 (**tabella 14.9**). I restanti campioni sono risultati caratterizzate da un pericolo più o meno importante e ambientalmente rilevante, soprattutto in HP14_031 (fly-ash) e HP14_025 (bottom-ah). Questi ultimi conservano un significativo pericolo ecotossicologico anche rispetto alla soglia di pericolo (50 %).

L'integrazione delle due linee di evidenza, considerando le soglie di tossicità biologica, individua l'assenza di pericolo e conseguentemente attribuisce la loro definizione come "non ecotossico" solo ai campioni dei fanghi provenienti dagli impianti di depurazione, mentre per tutti gli altri campioni è stimato un livello di pericolo da "molto lieve" a "grave", con conseguente attribuzione della caratteristica di pericolo HP14.

Il giudizio subisce alcune variazioni quando si considera nel processo di calcolo la soglia di pericolo (50 %). A questo proposito è opportuno richiamare il concetto di soglia di pericolo applicato in questo contesto. Tale soglia in sostanza applica quanto derivato dalle conclusioni dello studio di Hennebert ([Hennebert, 2018](#)), ovvero che il valore di $EC_{50} = 10\%$ possa rappresentare la soglia discriminante per classificare un rifiuto "ecotossico", coerentemente con la classificazione dell'Elenco Europeo dei Rifiuti. Nel dettaglio ciò significa che un rifiuto è da considerarsi "ecotossico" solo se l'effetto misurato sul sistema biologico è uguale o superiore al 50 % ad una diluizione al 10 % dell'eluato di origine.

In questo caso, rispetto al precedente criterio si aggiungono come "non ecotossici" anche i campioni HP14_020 (fly-ash) e HP14-023 (bottom-ash), mentre tutti gli altri

passano ad una classe di pericolo migliore, con l'eccezione di HP14_031, di gran lunga il campione con le peggiori caratteristiche intrinseche.

Sulla base delle risultanze riportate in **tabella 15.1** è possibile fare alcune considerazioni di carattere generale:

- a. l'applicazione del metodo convenzionale è estremamente cautelativa, ma non rappresentativa e coerente con il trasferimento nella fase acquosa dei contaminanti che possono determinare la tossicità per l'ambiente acquatico, come confermato dai risultati emersi in questo studio dalla batteria di saggi applicate.
- b. Dal confronto dei risultati del pericolo integrato con i limiti per lo smaltimento in discarica per rifiuti NP, si evince che tali limiti sono adeguatamente cautelativi nei confronti dell'ambiente acquatico, sebbene la lista dei parametri considerati potrebbe non essere esaustiva.
- c. L'applicazione di un metodo integrato chimico-ecotossicologico permette di caratterizzare in modo esaustivo l'effettivo pericolo del rifiuto per la matrice acquatica. L'indice integrato inoltre, ha il merito di ponderare eventuali superamenti di uno o pochi parametri chimici oppure l'effetto su una singola specie della batteria, conducendo ad una valutazione complessiva probabilmente più realistica.

In conclusione, le attività sperimentali condotte nell'ambito di questo lavoro hanno consentito di sviluppare una metodologia integrata per la valutazione chimico-ecotossicologica dei rifiuti, con potenziali applicazioni in funzione degli obiettivi specifici. In particolare, nel caso sia necessaria una valutazione di tipo "*ambientale*" come nel caso della cessazione della qualifica di rifiuto al termine del processo di recupero (EoW), risulta più indicato un approccio ad ampio spettro, e quindi cautelativo nella misura in cui non sia possibile valutare uno specifico scenario di utilizzo, che consideri le soglie biologiche di tossicità. Nel caso in cui l'obiettivo sia valutare l'ecotossicità in relazione alla classificazione di pericolo per l'attribuzione della caratteristica HP14, può risultare più corretto utilizzare la soglia di "pericolo", in quanto coerente con il sistema di classificazione vigente.

17 Bibliografia

- Benedetti, M., Ciaprini, F., Piva, F., Onorati, F., Fattorini, D., Notti, A., Ausili, A., Regoli, F. (2012). *A multidisciplinary weight of evidence approach for classifying polluted sediments: Integrating sediment chemistry, bioavailability, biomarkers responses and bioassays*. Environment International, 38(1), J, 17-28.
- BIO by Deloitte. (2015). *Study to assess the impacts of different classification approaches for hazard property "HP 14" on selected waste streams*. Final Report. Prepared for the European Commission (DG ENV), in collaboration with INERIS.
- DIR UE. (2008b). *Direttiva 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque*.
- DLgs. (2006). *Dlgs 3 aprile 2006, n. 152 - Norme in materia ambientale*.
- DLgs. (2015). *Decreto Legislativo 13 ottobre 2015, n. 172 - Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque*.
- DLgs. (2020). *Decreto Legislativo 3 settembre 2020, n. 121. Attuazione della direttiva (UE) 2018/850, che modifica la direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti*.
- DM. (2016). *Decreto 15 luglio 2016, n. 173 - Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini*.
- EN. (2002). *EN 12457-2. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*.
- EN. (2005). *EN 14735:2005 - Characterization of waste - Preparation of waste samples for ecotoxicity tests*.
- EN. (2015). *EN 14429:2015 - Characterization of waste - Leaching behaviour test - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition*.
- EN. (2017). *EN 14405:2017 - Characterization of waste - Leaching behaviour test - Up-flow percolation test (under specified conditions)*.
- EN ISO. (2009). *EN ISO 21268-3 - Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil-like materials - Part 3: Up-flow percolation test*.
- Environment Canada. (2007). *Guidance document on statistical methods for environmental ecotoxicity tests*. Environment Canada EPS 1/RM/46.
- Gamst, J., Kjeldsen, P., & Christensen, T. (2007). Gamst et al. *Determination of solute organic concentration in contaminated soils using a chemical-equilibrium soil column system*. Water Air Soil Poll., 183, 377–389.
- Hennebert, P. (2018). *Proposal of concentration limits for determining the hazard property HP14 for waste using ecotoxicological tests*. Waste Management 74, 74–85.
- ISPRA. (2019). *ISPRA-MATTM. Accordo di Collaborazione per lo sviluppo di una procedura sperimentale per la classificazione dei rifiuti in relazione alla caratteristica di pericolo ecotossico HP14*.
- ISPRA. (2020). *La sperimentazione dell'efficacia delle Misure del Piano d'Azione Nazionale per l'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari (PAN) per la tutela della biodiversità*. ISPRA Rapporto 330/2020.

-
- ISPRA-IC. (2015). IC_033. *Prova valutativa ISPRA-IC033 "Saggi di tossicità con Vibrio fischeri e Pseudokirchneriella subcapitata su tossico cieco"*.
- Moser, H., & Römbke, J. (2009). Moser & Römbke. *Ecotoxicological characterization of waste - Results and experiences of a European ring test*. Springer Ltd., New York, USA. 308 pp. <http://ecotoxwasteringtest.uba.de/h14/index.jsp>
- OECD. (1998). *OECD. Test No. 212: Fish, Short-term Toxicity Test on Embryo and Sac-Fry Stages. 21 Sept 1998*.
- OECD. (2000). *OECD. Test No. 215: Fish, Juvenile Growth Test. 21st January 2000*.
- OECD. (2001). *OECD TG 29/2001 - Guidance document on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media. OECD Series on testing and assessment*.
- OECD. (2012). *OECD. Test No. 305: Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. 2 October 2012*.
- OECD. (2013). *OECD. Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test. 26 Jul 2013*.
- OECD. (2019). *OECD. Test Guideline No. 203 Fish Acute Toxicity Testing. 18 June 2019*.
- OECD. (2019). *OECD TG 23/2000 - Guidance Document on aqueous-phase aquatic toxicity testing of difficult test chemicals. Series on testing and assessment (second edition). 2019*.
- Onorati, F., Bellucci, M., Tornambé, A., Paina, A., & Maggi, C. (2023). Onorati et al. *An innovative methodological path to attribute the hazard property HP14 "ecotoxic" to waste using a weight of evidence approach*. *Journal of Environmental Management* 332, 117-208.
- Piva, F., Ciaprini, F., Onorati, F., Benedetti, M., Fattorini, D., Ausili, A., & Regoli, F. (2011). Piva et al. *Assessing sediment hazard through a weight of evidence approach with bioindicator organisms: A practical model to elaborate data from sediment chemistry, bioavailability, biomarkers and ecotoxicological bioassays*. *Chemosphere*, 83(4), 475-485.
- SNPA. (2020). *Linea Guida sulla Classificazione dei Rifiuti*. Linea Guida SNPA 24/2020.
- Stiernström, S., Wik, O., & Bendz, D. (2016). Stiernström et al. *Evaluation of frameworks for ecotoxicological hazard classification of waste*. *Waste Management*, 58, 14–24.
- UE Com. (2018). *Comunicazione della Commissione — Orientamenti tecnici sulla classificazione dei rifiuti (2018/C 124/01)*.
- UE Dec. (2000). *Decisione della Commissione del 18 dicembre 2014 che modifica la decisione 2000/532/CE relativa all'elenco dei rifiuti ai sensi della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio*.
- UE Dir. (2008). *Direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008, relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive*.
- UE Dir. (2013). *Direttiva 2013/39/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 12 agosto 2013, che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque*.
- UE Reg. (2008, maggio 30). *Regolamento (CE) N. 440/2008 della Commissione del 30 maggio 2008 che istituisce dei metodi di prova ai sensi del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH)*

-
- UE Reg. (2006). *Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'Agenzia europea per le sostanze.*
- UE Reg. (2008b). *Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE.*
- UE Reg. (2014). *Regolamento (UE) n. 1357/2014 della Commissione, del 18 dicembre 2014, che sostituisce l'allegato III della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive.*
- UE Reg. (2017). *Regolamento (UE) 2017/997 del Consiglio, dell'8 giugno 2017, che modifica l'allegato III della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda la caratteristica di pericolo HP 14 «Ecotossico».*
- UN. (2002). *United Nation - Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS Rev. 10, 2023).*
- UN ADR. (2023). *Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road - ver. 2023.*
- UNESCO IOC. (1984). *Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches.*
- UNI. (2013). *UNI 10802:2013 – Campionamento manuale, preparazione del campione ed analisi degli eluati.*
- UNI EN. (2004). *UNI EN 12457-2:2004 - Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi - Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni).*
- UNI EN. (2005). *UNI EN 14735:2005 - Caratterizzazione dei rifiuti - Preparazione di campioni di rifiuti per prove ecotossicologiche.*
- UNI EN. (2015). *UNI EN 15002:2015 – Caratterizzazione dei rifiuti – Preparazione di porzioni di prova dal campione di laboratorio.*
- UNI EN ISO. (2001). *UNI EN ISO 14911:2001. Qualità dell'acqua - Determinazione mediante cromatografia ionica di Li+, Na+, NH4+, K+, Mn2+, Ca2+, Mg2+, Sr2+ e Ba2+ disciolti - Metodo per acqua ed acque di scarico.*
- UNI EN ISO. (2002). *UNI EN ISO 9377-2:2002. Qualità dell'acqua - Determinazione dell'indice di idrocarburi - Metodo mediante estrazione con solvente e gascromatografia.*
- UNI EN ISO. (2002). *UNI EN ISO 9377-2:2002. Qualità dell'acqua - Determinazione dell'indice di idrocarburi - Metodo mediante estrazione con solvente e gascromatografia.*
- UNI EN ISO. (2009). *UNI EN ISO 10304-1:2009. Qualità dell'acqua - Determinazione di anioni disciolti mediante cromatografia ionica in fase liquida - Parte 1: Determinazione di bromuri, cloruri, fluoruri, nitrati, nitriti, fosfati e solfati.*
- UNI EN ISO. (2012). *UNI EN ISO 8692:2012 - Water quality — Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae.*
- UNI EN ISO. (2013). *UNI EN ISO 6341:2013 - Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test.*

-
- UNI EN ISO. (2015). *UNI EN ISO 9001:2015. Sistemi di gestione per la qualità - Requisiti.*
- UNI EN ISO. (2017). *UNI EN ISO 20227:2017. Water quality — Determination of the growth inhibition effects of waste waters, natural waters and chemicals on the duckweed *Spirodela polyrhiza* — Method using a stock culture independent microbiotest.*
- UNI EN ISO. (2019). *UNI EN ISO 11348-3:2019 - Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test). Part 3: Method using freeze-dried bacteria.*

QUADERNI
LABORATORIO

8/2024