



APAT

Agenzia per la protezione
dell'ambiente e per i servizi tecnici

Studio APAT/ARPA sul fluff di frantumazione degli autoveicoli

Informazioni legali

L'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma
www.apat.it

© APAT, Manuali e linee guida 38/2006

ISBN 88-448-0181-7

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

APAT

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Foto di copertina: Paolo Orlandi

Coordinamento tipografico e distribuzione

Olimpia Girolamo
APAT - Servizio Stampa ed Editoria
Ufficio Pubblicazioni

Impaginazione e stampa

I.G.E.R. srl - Viale C. T. Odiscalchi, 67/A - 00147 Roma

Stampato su carta TCF

Finito di stampare maggio 2006

L'impostazione, il coordinamento e la stesura finale sono stati curati da Rosanna LARAIA, Responsabile del Servizio Sinanet – Gestione Dati - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

La redazione è stata curata da:

Letteria ADELLA (APAT), Valeria FRITTELLONI (APAT), Francesca LUCIGNANO (APAT), Vincenzo BARATELLA (ARPA Veneto), Giorgio CROCE (ARPA Toscana), Ottavia SPINIELLO (ARPA Campania), Stefano TENINI (ARPA Lombardia)

Hanno collaborato:

Daniele BENOTTI (ARPA Lazio), Carlo BUSSI (ARPA Piemonte), Meri LOLINI (ARPA Toscana), G.Pietro MAZELLI (ARPA Lombardia), Ivan SCARONI (ARPA Emilia Romagna)

Si ringraziano per la collaborazione fornita l'Associazione Industriale Riciclatori Auto (AIRA) e i titolari degli impianti che hanno aderito al progetto

PREMESSA

Scopo principale del presente Rapporto è quello di costituire un riferimento sulle conoscenze tecniche e tecnologiche del settore dei veicoli fuori uso di supporto sia agli operatori economici coinvolti, che alle autorità deputate al rilascio delle autorizzazioni ed ai controlli.

Il Rapporto espone i risultati dello studio effettuato dall'APAT in collaborazione con l'ARPA Lombardia, l'ARPAT Toscana, l'ARPAV Veneto, l'ARPA Lazio e l'ARPA Campania, su quattro impianti di frantumazione di veicoli fuori uso. Lo studio ha consentito di caratterizzare il rifiuto da un punto di vista chimico fisico attraverso indagini su una serie di parametri quali metalli pesanti, IPA, PCB, diossine e furani, al fine di individuare le migliori possibilità di smaltimento finale per questa specifica tipologia di rifiuti.

Ing. Antonio De Maio
*Il Direttore del Dipartimento Stato dell'Ambiente
e Metrologia Ambientale*

INDICE

1. LA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA DEL RESIDUO FINALE DELLA FRANTUMAZIONE DEGLI AUTOVEICOLI	9
1.1 Metodo di campionamento	9
1.1.1 Modalità di campionamento	10
1.1.2. Preparazione del campione di laboratorio	12
2. METODI ANALITICI	13
2.1 Metodo per la determinazione dei metalli e delle specie metalliche sul rifiuto tal quale	13
2.1.1 Mineralizzazione	13
2.1.2. Analisi strumentale	14
2.2 Metodo per la determinazione dei metalli sull'eluato	14
2.3 Metodo per la determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC - metodo UNI EN 1484)	16
2.4 Metodo per la determinazione degli oli minerali	16
2.5 Metodo per la determinazione dei microinquinanti: Policlorobifenili (PCB), Policlorodibenzodiossine (PCDD), Policlorodibenzofurani (PCDF) e Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	16
2.5.1 Estrazione	16
2.5.2 Purificazione mediante cromatografia su gel di silice	17
2.5.3 Purificazione mediante cromatografia su allumina attivata	17
2.5.4 Purificazione mediante colonna multistrato	18
2.5.5 Analisi strumentale	18
2.6 Saggio di tossicità acuta	22
2.7 Determinazione del potere calorifico	23
3. RISULTATI ANALITICI	25
3.1 Determinazione dei metalli	25
3.2 Determinazione degli Oli minerali	26
3.3 Determinazione del Carbonio Organico Disciolto	27
3.4 Determinazione dei Microinquinanti (PCB, PCDD, PCDF, IPA)	27
3.4.1 Policlorobifenili (PCB)	27
3.4.2 Policlorodibenzodiossine (PCDD), dei Policlorodibenzofurani (PCDF)	33
3.4.3 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	38
3.5 Saggio di tossicità acuta	40
3.6 Determinazione del potere calorifico	40
4. CONCLUSIONI	41

1. LA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA DEL RESIDUO FINALE DELLA FRANTUMAZIONE DEGLI AUTOVEICOLI

Lo Studio APAT/ARPA sulla caratterizzazione chimico fisica del fluff, costituisce la seconda fase di un progetto già avviato i cui risultati sono stati pubblicati nel 2002 (*La caratterizzazione del fluff di frantumazione dei veicoli. Quadro normativo di riferimento e metodi di analisi*, ANPA 2002). La prima parte dello studio è stato effettuato, in accordo con le associazioni di categoria, su un campione di autoveicoli definito preventivamente in maniera tale da consentire la produzione di un rifiuto di frantumazione rappresentativo del rifiuto generalmente prodotto, a livello nazionale dagli impianti di frantumazione.

L'applicazione della decisione 2000/532/CE, e successive modificazioni, dal 1° gennaio 2002, ha introdotto, per i residui della frantumazione, i codici del sub capitolo 1910 "rifiuti prodotti da operazioni di frantumazione di rifiuti contenenti metallo", ed in particolare:

191003* fluff frazione leggera e polveri, contenenti sostanze pericolose
191004 fluff frazione leggera e polveri diversi da quelli di cui alla voce 191003.

La nuova classificazione ha previsto l'introduzione del codice speculare, pericoloso e non pericoloso per il medesimo rifiuto, in funzione della concentrazione di sostanze pericolose in esso presenti. In tali casi, la classificazione del rifiuto, necessaria anche per il successivo smaltimento in discarica, richiede una verifica analitica sulla base delle concentrazioni limite definite dall'art. 2 della predetta decisione 2000/532/CE.

A tal fine, per la seconda campagna di analisi, la scelta del campione non è stata concordata, ma le determinazioni analitiche sono state effettuate su un campione eterogeneo non definito preventivamente.

Le prove analitiche condotte, hanno riguardato la determinazione dei metalli pesanti (sul rifiuto tal quale e sull'eluato), del Carbonio Organico Disciolto (DOC), degli oli minerali, dei microinquinanti (PCB, PCDD, PCDF, IPA), del potere calorifico ed il test di tossicità acuta.

Per la campagna analitica sono stati individuati quattro impianti, rappresentativi del fluff prodotto nel contesto nazionale, quali:

- Nord 1 (rifiuti costituiti unicamente da carcasse di autovetture)
- Nord 2 (rifiuti derivanti da raccolta mista per il 40 % e da autovetture per il 60 %)
- Centro (rifiuti derivanti da raccolta mista)
- Sud (rifiuti costituiti unicamente da carcasse di autovetture).

1.1 Metodo di campionamento

Elemento di fondamentale importanza ai fini di una corretta caratterizzazione del fluff, rifiuto molto eterogeneo, è la scelta delle modalità di campionamento. Il Gruppo di Lavoro ha utilizzato il metodo di campionamento sistematico casuale, secondo le indicazioni previste per giaciture statiche

dalla norma UNI 10802 . Tale metodo era stato adottato anche nella precedente campagna analitica. La norma individua le procedure di campionamento di rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi in relazione al loro diverso stato fisico ed alla loro giacitura, specificando altresì le procedure di preparazione ed analisi degli eluati.

Il campionamento sistematico casuale è un campionamento stratificato nel quale gli strati del lotto sono scelti con un criteri sistematico. Si effettua quindi un campionamento casuale all'interno di ogni strato, prelevando, così, diversi incrementi da ognuno degli strati individuati dalla griglia sistematica.



Figura 1 - Campione di fluff



Figura 2 – Prelievo con benna degli incrementi dal campione di fluff

1.1.1 Modalità di campionamento

Il fluff prodotto dalla frantumazione di rottami e carcasse metalliche sia di raccolta mista, che di autoveicoli è stato omogeneizzato mediante pala meccanica e livellato su di un piazzale cementato ove è stato formato un parallelepipedo (Figura 1).

La superficie è stata suddivisa in settori di uguale dimensione, nei quali è stato prelevato mediante benna, un rappresentativo numero di incrementi di ugual peso (circa 15-25 kg) evitando la selezione delle diverse frazioni granulometriche (Figura 2).

Tutti gli incrementi sono stati riuniti, mescolati, omogeneizzati in modo da formare il campione primario, la cui massa è risultata di circa 230 kg.

Il campione primario così ottenuto, è stato quindi sottoposto al procedimento di “quartatura”, ovvero il fluff è stato distribuito, omogeneizzandolo, nella piazzola cementata e pulita, in modo da formare una torta, sulla torta sono state tracciate due linee diametrali ad angolo retto, allontanando, in modo completo, con pala e scopa il materiale costituente due quadranti opposti; il materiale dei due quadranti rimasti è stato riunito, omogeneizzato per formare una nuova torta; tale operazione è stata ripetuta complessivamente tre volte, in modo da ottenere alla fine un campione di circa 80 kg. Successivamente si è proceduto alla formazione delle aliquote per il laboratorio, del peso superiore a 20 kg circa (Figura 3).

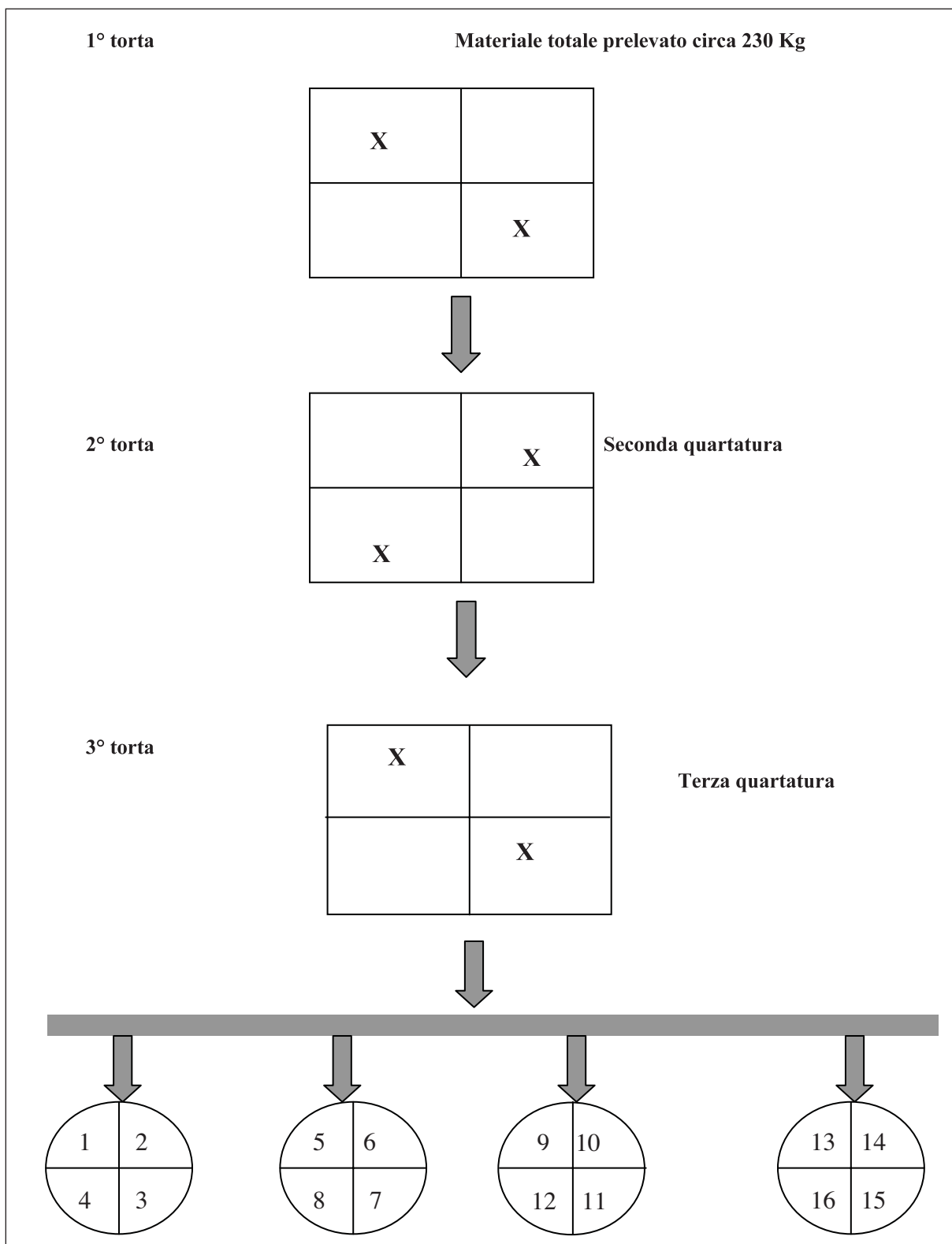


Figura 3 - Procedimento di quartatura

Formazione aliquote per il laboratorio

Contenitore A Frazioni 1,6,11,16

Contenitore B Frazioni 2,7,12,13

Contenitore C Frazioni 3,8,9,14

Contenitore D Frazioni 4,5,10,15

1.1.2 Preparazione del campione di laboratorio

La preparazione del campione è avvenuta secondo le seguenti fasi:

- pesatura del materiale costituente l' aliquota del campione,
 - separazione manuale, di pezzi grossolani di metallo, se presenti, non macinabili nel mulino a disposizione, e loro pesatura;
 - trinciatura manuale con forbici e cesoie d'acciaio, con riduzione a dimensioni di 3-4 cm, di pezzi aventi dimensioni maggiori,
 - omogeneizzazione di tutto il materiale e triturazione dello stesso in un mulino SM 2000 RETSCH munito di setaccio a maglie quadrate di 4 mm di lato. Su questa frazione è stata eseguita la determinazione dei PCB, PCDD, PCDF e IPA ed il test di eluizione (secondo quanto indicato dall'appendice A della norma UNI 10802),
 - omogeneizzazione del macinato e prelievo dell' aliquota da sottoporre ad essiccamento a 105°C.
- Tutto il restante materiale è stato essiccato a 105°C e macinato di nuovo con il mulino SM 2000 RETSCH, munito di setaccio da 1 mm; su tale materiale è stata eseguita la determinazione dei metalli.

2. METODI ANALITICI

I metodi e le tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione del rifiuto sono state individuate tra le metodiche ufficialmente riconosciute a livello nazionale ed internazionale.

2.1 Metodo per la determinazione dei metalli e delle specie metalliche sul rifiuto tal quale

La determinazione dei metalli è stata effettuata sul rifiuto tal quale, previa mineralizzazione, con le tecniche spettrofotometriche di assorbimento atomico.

La determinazione del Cr (VI) è stata effettuata mediante spettrofotometria molecolare nel visibile previa solubilizzazione in ambiente acido e successiva reazione con 1,5-difenilcarbazide.

2.1.1 Mineralizzazione

Sono state adottate due diverse modalità di mineralizzazione a seconda delle specie metalliche da esaminare.

Per la mineralizzazione di Cd, Cr totale, Pb, Cu, Zn, Ni, Sn, e Se è stata adottata la digestione a caldo con una miscela di acido nitrico (65% – $\rho = 1,400$) e di acido cloridrico (37% – $\rho = 1,168$) in un sistema chiuso a microonde.

Un'aliquota di campione pari a 0,5-1 g è stata trasferita in un idoneo contenitore per microonde pretrattata a freddo con 3 mL di H_2O_2 (30% m/m 110 volumi – $\rho = 1,122$) lasciata a riposo per circa 30 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 9 mL di HNO_3 (65% – $\rho = 1,400$) e 3 mL di HCl (37% – $\rho = 1,168$).

Il tutto è stato inserito nel forno impostando il seguente ciclo operativo:

1° step: 10 min a 250 W

2° step: 10 min a 450 W

3° step: 10 min a 600 W

4° step: 5 min a 250 W

ventilazione per 10 min

Le prove sono state eseguite in triplo ed è stata effettuata una prova in bianco con le stesse modalità operative utilizzate per le soluzioni di campione.

Per la mineralizzazione di Hg e As, data l'alta volatilità che li contraddistingue, è stata adottata la digestione a caldo a ricadere.

Un'aliquota di campione di 1 g è stata posta in un tubo di mineralizzazione munito di collo a smeriglio, cui sono stati aggiunti 10 mL di HNO_3 .

Si è collegato il refrigerante a ricadere e si è riscaldato su idoneo dispositivo, dapprima cautamente, onde evitare una reazione troppo violenta, quindi si è portato all'ebollizione per 3-4 ore. Terminato l'attacco acido, si è lasciato raffreddare e si è filtrato con un comune filtro in cellulosa. La soluzione così ottenuta è stata diluita a volume noto.

2.1.2 Analisi strumentale

La concentrazione dei metalli è stata determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS) in funzione delle concentrazioni attese. Per l'analisi in GFAAS sono state aggiunte le quantità degli specifici sali modificatori di matrice, come previsto dalle metodiche ufficiali.

Il *mercurio* è stato determinato con la tecnica dei vapori freddi (FIMHS); tale tecnica richiede una strumentazione accessoria specifica per la riduzione del mercurio allo stato elementare con NaBH_4 allo 0,2% in NaOH allo 0,05%, utilizzando come carrier HCl al 3% (v/v). Successivamente il metallo ridotto allo stato atomico viene convogliato tramite corrente di gas inerte in una cella di quarzo; quindi se ne misura l'assorbimento quando è colpito da radiazione emessa da lampada specifica.

Il *selenio* e lo *stagno* sono stati determinati con la tecnica degli idruri; per il *selenio* è stata effettuata una reazione con NaBH_4 allo 0,2% in NaOH allo 0,05%, utilizzando come carrier HCl al 10 % (v/v); per lo *stagno* invece è stata effettuata una reazione con NaBH_4 allo 0,4% in NaOH allo 0,05%, utilizzando come carrier acido bórico saturo in HCl all'1 % (v/v). La temperatura della cella, per il selenio e lo stagno, è prevista a 900 °C.

Tabella 1 - Parametri e metodiche analitiche

Parametri	Metodi di analisi	Principio del metodo
Arsenico	CNR-IRSA QD.64 VOL.3 MET.10 EPA 7060 A	Attacco acido a ricadere/GFAAS
Cadmio	EPA 3050 B/EPA 7130	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Cromo totale	EPA 3050 B/EPA 7190	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Piombo	EPA 3050/EPA 7420	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Rame	EPA 3050/EPA 7210	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Zinco	EPA 3050/EPA 7950	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Nichel	EPA 3050/EPA 7520	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Stagno	EPA 3050 B/EPA 7870	Attacco acido in fornello a microonde/FLAAS
Mercurio	CNR-IRSA QD.64 VOL.3 MET.10/Irsa QD100 met.3130A	Attacco acido a ricadere/FIMHAS
Selenio	EPA 3050 B/Irsa QD 100 met.3180A	Attacco acido in fornello a microonde/FIHAS
Cromo VI	CNR-IRSA QD.64 VOL.3 MET.16	Estrazione in soluzione acida/VIS

2.2 Metodo per la determinazione dei metalli sull'eluato

La determinazione dei metalli è stata effettuata anche sull'eluato secondo il metodo previsto dalla norma UNI 10802 (appendice A).

Una aliquota del campione di rifiuto solido viene posta a contatto, sotto agitazione per 24 ore, con acqua demineralizzata (conducibilità < 0.5 mS/m e pH compreso tra 5-7, UNI EN ISO 3696) con rapporto liquido/solido 10:1. La prova si basa sull'assunzione che si raggiunga l'equilibrio tra la fase solida e liquida durante il periodo di prova. Il residuo solido è poi separato mediante filtrazione e le

proprietà dell'eluato sono misurate mediante i criteri previsti dall'allegato B della stessa norma UNI 10802.

Fase di lisciviazione

È stato prelevato un campione di analisi di 100 g ed è stato posto in un pallone da 1 L per ottenere una buona miscelazione ed ottimizzare lo spazio morto. Successivamente è stata aggiunta una quantità di acqua demineralizzata (conducibilità < 5 μ S/cm e 5 < pH < 7) con rapporto liquido/solido 10:1. Il pallone è stato chiuso e posto su piatto rotante a 10 giri/minuto e tenuto in agitazione per 24 \pm 0,5 h.

Fase di separazione liquido/solido

La sospensione è stata lasciata decantare per un tempo superiore a 15 minuti e successivamente è stata filtrata sotto vuoto su membrana filtrante da 0,45 μ m e di diametro 47 mm.

La determinazione dei metalli nell'eluato è stata condotta secondo i metodi descritti nel paragrafo 2.1.2.

Tabella 2 - Parametri e metodiche analitiche

Parametri	Metodi di analisi	Principio del metodo
Conducibilità elettrica	CNR-IRSA QD.100 MET. 2030	Conduttimetrico
pH	CNR-IRSA QD.100 MET. 2080	Potenziometrico
Cloruri	CNR-IRSA QD.100 MET. 4070 A	Titolazione diretta argentometrica
Solfati	CNR-IRSA QD.100 MET. 4120 B	Torbidimetrico
Fluoruri	ASTM 1179 A	Reazione con SPANDS/ VIS
Bario	EPA 3015/EPA 7081	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Arsenico	EPA 3015/EPA 7060 A	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Cadmio	EPA 3015/ EPA 7131A	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Cromo totale	EPA 3015 / EPA 7191	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Piombo	EPA 3015 / EPA 7421	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Rame	EPA 3015 / EPA 7211	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Zinco	EPA 3015 / EPA 7950	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Nichel	EPA 3015 / EPA 7521	Attacco acido in fornello a microonde/GFAAS
Mercurio	IRSA QD.100 MET. 3130 A	Riduzione con NaBH ₄ / FIMHAS
Stagno	Metodo interno*	Riduzione con NaBH ₄ / FIHAS
Selenio	IRSA QD.100 MET. 3180 A	Riduzione con NaBH ₄ / FIHAS
Cromo VI	IRSA QD.100 MET. 3080 B1	Reazione con 1,2 difenilcarbazide/ VIS
Indice Fenolo	IRSA QD.100 MET. 5060	Distillazione - reazione con 4 amminoantipirina /VIS

2.3 Metodo per la determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC - metodo UNI EN 1484)

Il carbonio può essere presente nelle soluzioni del test di cessione, sia sotto forma di specie inorganiche quali ad esempio carbonati, bicarbonato ecc., sia di composti organici che si distribuiscono tra fase disciolta e fase sospesa. Il carbonio complessivo risultante dalla somma del carbonio inorganico (TIC) e del carbonio organico (TOC), presente nelle due fasi, costituisce il carbonio totale TC. Il carbonio inorganico può essere eliminato mediante acidificazione e depurazione o determinato separatamente. Il carbonio organico disciolto (DOC) rappresenta la frazione organica proveniente da composti che attraversano un filtro a membrana con pori delle dimensioni di 0,45 µm, mentre il carbonio organico sospeso (POC) rappresenta la frazione trattenuta dalla membrana. La somma di queste due frazioni dà il carbonio organico totale (TOC). Il principio del metodo si basa sull'ossidazione del carbonio organico presente a diossido di carbonio per combustione, con successiva quantificazione della CO₂ generata mediante rilevatore all'infrarosso o aggiunta di un adatto ossidante. Il carbonio inorganico viene eliminato previa acidificazione.

La determinazione finale di CO₂ viene effettuata attraverso diversi metodi basati, per esempio, su spettrometria infrarossa, titolazione (preferibilmente in soluzione non acquosa), conducibilità termica, conduttometria, coulombometria, sensori sensibili alla CO₂ e rivelazione a ionizzazione di fiamma, dopo riduzione della CO₂, fra l'altro a CH₄.

2.4 Metodo per la determinazione degli oli minerali

Per la determinazione degli oli minerali è stato utilizzato il metodo CNR-IRSA vol.3 Met.21 - 1985. Il principio del metodo per la quantificazione degli oli minerali prevede l'estrazione dal campione mediante una miscela di solventi. L'estratto ottenuto, raccolto in idoneo recipiente ed evaporato, fornisce un residuo di sostanza oleosa che viene quantificato per via gravimetrica.

Per l'estrazione degli oli minerali dal campione il metodo IRSA prevede l'estrazione con freon 113. L'estratto viene successivamente percolato attraverso una colonna riempita di fluorisil, per eliminare le sostanze polari eventualmente presenti, raccolto ed evaporato.

2.5 Metodo per la determinazione dei microinquinanti: Policlorobifenili (PCB), Policlorodibenzodiossine (PCDD), Policlorodibenzofurani (PCDF) e Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

2.5.1 Estrazione

Per la determinazione dei microinquinanti si pesano circa 5 grammi di campione omogeneizzato, tritato e vagliato su maglia di 4 mm. L'estrazione si effettua con miscela di n-esano/acetone in rapporto di 4/1 (5 ripetizioni successive con circa 20 mL di solvente per volta) in bagno a ultrasuoni. L'estratto viene concentrato, con evaporatore rotante sotto vuoto, fino a piccolo volume e a secco in corrente di azoto. Quindi si riprende con n-esano e si porta a 50 mL. La purificazione si effettua su un'aliquota di campione di 1 mL corrispondente ad una pesata iniziale di circa 0,1 grammi, addizionando 100 microlitri di standard di PCB (miscela contenente almeno un congenere marcato

13C per famiglia), 100 microlitri di standard di PCDD-PCDF (miscela contenente un congenere marcato 13C per ogni componente ricercato), 100 microlitri di standard di IPA (miscela contenente quattro congeneri marcati deuterati).

2.5.2 Purificazione mediante cromatografia su gel di silice

La silice utilizzata per la preparazione della colonna viene attivata per una notte in stufa ad una temperatura compresa tra i 110°C e i 200°C, lasciata raffreddare in essiccatore, trasferita in un pallone e addizionata di esano fino ad essere completamente ricoperta. Il pallone viene applicato al rotavapor fino all'inizio della evaporazione dell'esano; in tal modo si elimina l'aria presente all'interno dei pori e tra le particelle stesse della silice.

La silice viene caricata in colonna ad umido secondo prassi.

La colonna utilizzata è in vetro, del diametro di 3 cm, con rubinetto; sopra al rubinetto viene posta della lana di vetro e della silice. L'altezza raggiunta dalla silice è di 11 cm. Sopra la silice viene posto uno strato di almeno 1,5 cm di solfato di sodio anidro.

La colonna viene sottoposta ad un prelavaggio con 400 mL di esano.

L'estratto ripreso con esano (paragrafo 6.4.1), proveniente dall'estrazione a freddo con ultrasuoni o mediante ASE, viene caricato quantitativamente in testa alla colonna ed eluito con:

- 80 mL di n-esano (preluato). Questa frazione viene messa da parte e utilizzata solo nell'ipotetico caso in cui nel primo eluato non siano presenti gli analiti di interesse, per consentire, se necessario una ulteriore verifica.
- 150 mL di una miscela di n-esano al 10% di diclorometano (primo eluato), raccolta in un pallone da 500 mL con collo a smeriglio. L'eluato è concentrato mediante rotavapor e trasferito quantitativamente su una colonna di allumina basica attivata, preparata come sopra descritto, mediante lavaggi successivi del pallone con le minime quantità di esano possibili.
- 200 mL di una miscela di esano al 40% di toluene (secondo eluato) raccolti in un pallone da 500 mL con collo a smeriglio. Questo eluato viene concentrato al rotavapor, trasferito nella vials da 4 mL mediante lavaggi successivi del pallone con piccole quantità di esano, via via evaporate sotto azoto. Il tutto viene portato a secco sempre sotto azoto, ripreso con 100 mL di isoottano (o più) esattamente misurati e iniettato alla GC-MS/Q per l'analisi degli IPA.

2.5.3 Purificazione mediante cromatografia su allumina attivata

Il primo eluato, concentrato a pochi mL, proveniente dalla colonna in silice viene trasferito quantitativamente in testa ad una colonna di allumina basica attivata in stufa ad una temperatura compresa tra i 110 °C e i 200°C per una notte e fatta raffreddare in essiccatore. La colonna di altezza 10 cm e diametro 1 cm viene impaccata a secco e successivamente lavata con 40 mL di esano. Il trasferimento dell'eluato deve essere eseguito utilizzando i volumi di lavaggio di n-esano minimi possibili. La colonna di allumina si eluisce con: 10 mL di esano (preluato) che non viene utilizzato, 40 mL di esano al 2% di diclorometano (primo eluato), 60 mL di esano al 50% di diclorometano (secondo eluato).

Nel primo eluato si concentrano i PCB, nel secondo eluato i PCDD/PCDF. Il primo e il secondo eluato, raccolti in palloni con collo a smeriglio, sono concentrati al rotavapor, ripresi con esano e trasferiti in vials da 4 mL, mediante lavaggi successivi dei palloni con piccole quantità di esano, via via evaporate sotto azoto, portati a secchezza e ripresi con 100 mL di isoottano (o più), esattamente misurati, per l'analisi strumentale rispettivamente dei PCB e dei PCDD/PCDF.

2.5.4 Purificazione mediante colonna multistrato

Questa colonna di purificazione rappresenta una opzione procedurale, infatti essa viene impiegata solo nel caso in cui un estratto purificato risulti ancora visibilmente, o nel peggiore dei casi, dopo iniezione cromatografica, sporco e quindi carico di impurezze.

La colonna multistrato è così costituita (stratigrafia dal basso verso l'alto): lana di vetro sgrassata, Na_2SO_4 anidro per 0,5 cm, gel di silice per 0,5 cm, miscela $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3$ per 1,5 cm, miscela H_2SO_4 al 96%, 32 mL, - celite 545, 52 g, Na_2SO_4 anidro per 1,5 cm.

Di norma, vengono utilizzate colonne di vetro (diametro interno 4 cm), preferibilmente munite di rubinetto per il controllo della velocità di percolamento; la distribuzione stratigrafica non viene variata, ma possono essere modificate proporzionalmente le quantità dei singoli componenti in funzione del carico organico inquinante del campione da purificare.

L'eluizione viene effettuata con 280 mL di etere di petrolio in un pallone da 500 mL con collo smerigliato. Si procede poi a concentrare l'etere di petrolio mediante rotavapor, a trasferire il concentrato in vial da 4 mL, a portare a secco la vial e a riprenderne il contenuto con isoottano per le iniezioni cromatografiche.

2.5.5 Analisi strumentale

L'identificazione e la quantificazione dei PCB e degli IPA viene effettuata in spettrometria di massa con modalità di acquisizione SIM. L'identificazione e la quantificazione dei PCDD/PCDF viene effettuata con lo spettrometro di massa magnetica VG AutoSpec, abbinato al gascromatografo HEWLETT PACKARD modello 5890 con risoluzione della massa 10.000, impiegato anch'esso in SIM.

Identificazione e quantificazione dei PCB

L'estratto si riprende con 100 μL di isoottano contenente 100 picogrammi/microlitro di standard di siringa.

Si riportano le condizioni operative impostate sullo spettrometro di massa Hewlett Packard 5973 A, abbinato al gascromatografo Hewlett Packard 6890:

Tipo di iniettore:	cool on column
Modalità di iniezione:	oven track
Pressione:	3,47 psi (on)
Tipo di gas:	elio
Programma di temperatura del forno:	
Temperatura iniziale:	120°C per 2'
velocità:	9°C/min
Temperatura finale:	300°C
Isoterma finale:	300°C per 5'
Colonna impiegata:	35% fenil 75% metil silossano o altra colonne di polarità simile
Lunghezza nominale:	30 m
Diametro nominale:	250 mm
Spessore nominale del film:	0,25mm
Rampa di flusso:	

Flusso iniziale: 0,5 mL/min per 20'
 velocità: 0,05 mL/min
 Flusso finale: 2 mL/min
 Post flow: 1,2 mL/min
 Pressione nominale di ingresso: 3,92 psi
 Velocità media: 27 cm/sec
 Modalità di acquisizione: SIM
 Tune File: Atune.u; Quick tune
 Solvent delay: 10,50 min

La tabella 3 riporta i frammenti, scelti come riferimento, ottenuti mediante impatto elettronico di ciascun congenere nativo e di un solo frammento dei congeneri marcati dei PCB. Gli ioni da analizzare sono attualmente divisi in 4 gruppi.

Tabella 3 – Frammenti di riferimento PCB

Gruppo/congenere	Congeneri originari			Congenere marcato
	m/z 1	m/z 2	m/z 3	
Gruppo 1				
Tri-CB	256	258	260	268
Tetra-CB	290	292	294	304
Gruppo 2				
Tetra-CB	290	292	294	304
Penta-CB	324	326	328	336
Gruppo 3				
Penta-CB	324	326	328	336
Esa-CB	358	360	362	372
Gruppo 4				
Esa-CB	358	360	362	372
Epta-CB	392	396	398	406
Octa-CB	428	430		440

Identificazione e quantificazione degli IPA

L'estratto si riprende con 100 μ L di isoottano contenente 100 picogrammi/microlitro di standard di siringa.

Si riportano le condizioni operative impostate sullo spettrometro di massa Hewlett Packard 5970, abbinato al gascromatografo Hewlett Packard 5890:

Tipo di iniettore: cool on column
 Tipo di gas: elio
 Programma di temperatura del forno:
 Temperatura iniziale: 120°C per 2'

Velocità 1:	20°C/min
Temperatura finale:	140°C
Velocità 2:	5°C/min
Temperatura finale:	320°C
Colonna impiegata:	50% fenil 50% metil silossano o altra colonne di polarità simile
Lunghezza nominale:	30 m
Diametro nominale:	250 mm
Spessore nominale del film:	0,25 mm
Modalità di acquisizione:	SIM
Tune File:	Atune.u; Quick tune

La tabella 4 riporta i frammenti, scelti come riferimento, ottenuti mediante impatto elettronico dei congeneri nativi e dei congeneri marcati degli IPA. Gli ioni da analizzare sono attualmente divisi in 4 gruppi.

Tabella 4 - Frammenti di riferimento IPA

Gruppo/congenere	Congeneri originari			Congeneri marcati	
	m/z 1	m/z 2	m/z 3	m/z 1	m/z 2
Gruppo 1					
Benzo(a)antracene	228,2	229			
Crisene	228,2	229			
Benzo(a)antracene d 12				240,2	241,2
Crisene d 12				240,2	241,2
Gruppo 2					
Benzo(b)fluorantene	252,2	250,2			
Benzo(j)fluorantene	252,2	250,2			
Benzo(k)fluorantene	252,2	250,2			
Benzo(a)pirene	252,2	250,2			
Benzo(a)pirene d 12				264,2	265,2
Perilene d 12				264,2	265,2
Gruppo 3					
Indeno(1,2,3-cd)pirene	276,2	278,2	280,2		
Dibenzo(a,h)antracene	278,2	279,2	280,2		
Dibenzo(a,h)antracene d 14				292,2	290,2
Benzo(g,h,i)perilene	276,2	278,2	280,2		
Gruppo 4					
Dibenzo(a,l)pirene	302,2	303,2			
Dibenzo(a,e)pirene	302,2	303,2			
Dibenzo(a,i)pirene	302,2	303,2			
Dibenzo(a,h)pirene	302,2	303,2			

Identificazione e quantificazione dei PCDD/PCDF.

L'estratto si riprende con 100 μ L di isoottano contenente 100 picogrammi/microlitro di standard di siringa.

Lo spettrometro di massa magnetica VG AutoSpec, abbinato al gascromatografo Hewlett Packard 5890 viene posto nelle ottimali condizioni operative seguendo la specifica Procedura Operativa d'uso. Le condizioni operative impostate, sono di seguito riportate:

Tipo di iniettore:	cool on column
Gas di trasporto:	elio
Tipo di ionizzazione:	ionizzazione chimica per impatto elettronico
Temperatura sorgente:	270°C
Programma di temperatura del forno:	
Temperatura iniziale:	100°C
velocità 1:	40°C/min.
Temperatura finale:	200°C
velocità 2:	3°C/min.
Temperatura finale:	270°C
velocità 3:	30°C/min.
Temperatura finale:	320°C
Colonna impiegata:	colonna capillare: 5% difenil 95% dimetil arilene silossano copolimero o altre colonne di polarità simile
lunghezza nominale:	60 mt
diametro nominale:	0,32 mm
spessore nominale del film:	0,25 μ m

I composti vengono rivelati registrando due ioni prescelti del gruppo degli isotopi di cloro degli ioni molecolari dei PCDD/PCDF nativi e di quelli marcati con $^{13}\text{C}12$. Gli ioni da analizzare sono divisi in 5 gruppi corrispondenti alle cinque famiglie di PCDD/PCDF. Il programma che descrive gli ioni da registrare è riportato in tabella 5.

Tabella 5 - Congeneri da analizzare PCDD/PCDF

Gruppo/ Congenere	Congenere originario			Congenere marcato	
	m/z 1	m/z 2	Rapporto Isotopico	m/z 1	m/z 2
Gruppo 1	da 15'00" a 20'10"				
Tetra-CDD	319,8965	321,8936	0,774	331,9368	333,9339
Tetra-CDF	303,9016	305,8987	0,775	315,9419	317,9389
PFK:	304,9824				
Gruppo 2	da 20'10" a 24'20"				
Penta-CDD	355,8546	357,8517	1,545	367,8949	369,8919
Penta-CDF	339,8597	341,8568	1,548	351,9000	353,8970
PFK	342,9792				
Gruppo 3	da 24'20" a 27'40"				
Esa-CDD	389,8156	391,8127	1,239	401,8559	403,8530
Esa-CDF	373,8207	375,8178	1,241	383,8639	385,8610
PFK:	380,9760				
Gruppo 4	da 27'40" a 29'50"				
Epta-CDD	423,7767	425,7737	1,035	435,8169	437,8140
Epta-CDF	407,7818	409,7788	1,036	417,8253	419,8220
PFK:	430,9782				
Gruppo 5	da 29'50" a 35'00"				
Octa-CDD	457,7377	459,7348	0,888	469,7780	471,7750
Octa-CDF	441,7428	443,7398	0,889	453,7830	455,7801

L'identificazione e il riconoscimento dei picchi si basa sul rilevamento delle masse di almeno due frammenti molecolari prescelti di ogni congenere, dei quali uno è lo ione molecolare, e sulla verifica dei tempi di ritenzione e dei rapporti di intensità delle masse dei frammenti stessi. La quantificazione dei segnali è conseguita mediante confronto dell'area del segnale relativo all'analita con l'area del segnale del corrispondente congenere di riferimento interno, se presente, oppure con l'area del congenere più vicino, in termini di tempo di ritenzione.

2.6 Saggio di tossicità acuta

Nell'ambito del vasto panorama di saggi biologici oggi disponibili, il sistema che utilizza il batterio bioluminescente *Vibrio fischeri* è comunemente considerato uno dei test più affidabili in quanto rispondente alla maggior parte dei requisiti richiesti per l'attendibilità di un test ecotossicologico: relativa semplicità di applicazione, standardizzazione, sensibilità, potere discriminatorio e riproducibilità. È stata realizzata una ampia valutazione delle sue proprietà rispetto alle matrici liquide

(Giesy and Hoke, 1989) e sono stati condotti molti studi relativi alla sensibilità ai contaminanti organici, ai metalli, nonché alla comparazione con altri test ecotossicologici.

Il test utilizza organismi unicellulari, misurando le perdite di luminosità del batterio test (*Photobacterium phosphoreum* ovvero *Vibrio fischeri*). Le risposte si hanno tra 5 e 30 minuti. La produzione di luce è dovuta all'interazione dell'enzima luciferasi sul flavinaminonucleotide che regola il trasporto di elettroni della catena respiratoria. Il risultato è riportato come EC50, ossia l'effettiva concentrazione del tossico che causa il decremento del 50% della luminosità batterica dopo un tempo fissato di esposizione di una popolazione numericamente definita ad una prestabilita temperatura.

Il saggio di Ecotossicità acuta su *V. Fischeri* a 30 minuti è stato eseguito su eluato preparato secondo la norma UNI 10802.

2.7 Determinazione del potere calorifico

Il potere calorifico rappresenta la quantità di calore, espressa in kilocalorie o megajoule, prodotta da un kilogrammo di combustibile, quando questo brucia completamente in condizioni standard. In particolare si distingue tra:

Potere calorifico superiore (PCS)

Potere calorifico inferiore (PCI)

Il *potere calorifico superiore* è la quantità di calore che si rende disponibile per effetto della combustione completa a pressione costante della massa unitaria del combustibile, quando i prodotti della combustione sono riportati alla temperatura iniziale del combustibile e del comburente. Include il calore latente di condensazione del vapore d'acqua che si forma nella combustione.

La determinazione del potere calorifico superiore è stata effettuata mediante la bomba calorimetrica di Mahler in cui il calore prodotto dalla reazione viene assorbito da una massa di acqua o di altro liquido di cui si osserva l'aumento della temperatura.

Il procedimento per la misura del potere calorifico dei materiali combustibili solidi e liquidi prevede l'introduzione, nel calorimetro adiabatico, di una bomba calorimetrica di Mahler, consistente di un cilindro di acciaio inox chiuso da un coperchio a vite a perfetta tenuta. Sul coperchio è appeso il portacroglioli e vi sono applicati gli elettrodi con la spirulina di ignizione e una valvola per l'immissione dell'O₂. Negli strumenti moderni controllati da computer tutto il processo di combustione, a partire dall'impostazione dei parametri fino alla registrazione dei dati calorimetrici, è automatica. Sono disponibili sistemi multipli per il controllo e la gestione contemporanea di otto calorimetri. Un modello automatico ad alta velocità gestito da un microprocessore, a differenza dei calorimetri classici, non misura lo scambio di calore con l'acqua, ma controlla direttamente l'andamento della temperatura nella bomba di combustione. Il trattamento matematico dei dati di temperatura, rilevati prima di raggiungere l'equilibrio, permette la determinazione del potere calorifico in circa 2 minuti. Lo strumento è dotato di un dispositivo di raffreddamento ad effetto Peltier, che riporta il sistema alla temperatura iniziale entro 3 min. La temperatura è rilevata direttamente nella bomba mediante 4 sensori incorporati sul mantello interno ed esterno, che trasmettono i valori misurati al microprocessore per l'elaborazione.

La valutazione del potere calorifico viene effettuata per calorimetria diretta con bomba di Mahler. Il calcolo che si effettua per determinare il potere calorifico inferiore (P.C.I.) è:

$$PCI = \frac{PCIs (100 U \%) \cdot 575,5U \%}{100}$$

dove 575,5 rappresenta le kcal necessarie per vaporizzare 1 kg di acqua, PCIs rappresenta il potere calorifico del campione secco e U il contenuto di umidità espresso in percentuale.

Si definisce *potere calorifico inferiore* il calore rilasciato dalla combustione di una massa unitaria di campione, a pressione costante di 1 atm, dove l'acqua rimane allo stato di vapore (ottenuto con la formula sopra descritta).

3. RISULTATI ANALITICI

3.1 Determinazione dei metalli

Determinazioni sul tal quale

Le prove analitiche effettuate sui quattro campioni, i cui risultati sono riportati in tabella 6, evidenziano concentrazioni dei metalli classificati come tossici, quali il Hg, Cd, Cromo VI, Se, Sn, Pb, As, Cu, Ni non elevate.

Nella tabella 6 si evidenzia che le concentrazioni di alcuni metalli risultano essere molto diverse tra i campioni analizzati; infatti le concentrazioni di alcuni metalli quali il Pb, il Cu, lo Zn, risultano variare in un intervallo piuttosto ampio: il Pb, tra lo 0,3% e l'1,3%, il Cu tra lo 0,1% e il 2,1% e lo Zn tra lo 0,5% e l'1,2%.

Tali differenze sono attribuibili al materiale estremamente eterogeneo, ma soprattutto alla presenza di metalli allo stato elementare. Ad esempio, il rame presente come rame metallico è attribuibile ai fili elettrici; analogamente, il piombo metallico deriva dal processo di equilibratura delle ruote.

L'analisi dei metalli è stata effettuata con assorbimento atomico in fiamma o assorbimento atomico in fornetto di grafite a seconda delle concentrazioni attese, previa mineralizzazione in fornetto a micro-onde. Le tecniche utilizzate non permettono di discriminare la quantità di metallo allo stato elementare e la quantità allo stato complessato.

Tuttavia, le basse concentrazioni di metalli riscontrate nell'eluato, riportate nella tabella 7, confermano una maggiore presenza di metalli allo stato elementare.

Tabella 6 – Concentrazioni dei metalli sul rifiuto tal quale

Parametri	Unità di misura	Centro	Nord 1	Nord 2	Sud
Sostanza secca	%	99,5	98,5	98,9	98,6
Arsenico (As)	mg/Kg (SS)	0,02	0,01	0,01	0,01
Cadmio (Cd)	mg/kg (SS)	67,0	11,6	24,1	22,3
Cromo (Cr)	mg/kg (SS)	225,0	102,0	109,0	108,0
Piombo (Pb)	mg/kg (SS)	12800,0	3500,0	3633,3	4833,3
Rame (Cu)	mg/kg (SS)	21739,0	10300,0	15900,0	1200,0
Zinco (Zn)	mg/kg (SS)	1935,0	7300	5800,0	12300,0
Nichel (Ni)	mg/kg (SS)	450,0	178,5	190,0	223,0
Stagno (Sn)	mg/kg (SS)	100,0	26,0	49,0	37,0
Mercurio (Hg)	mg/kg (SS)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Selenio (Se)	mg/kg (SS)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo VI	mg/kg	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Determinazioni sull'eluato

I campioni di fluff sono stati sottoposti al test di cessione così come previsto dal decreto ministeriale 3 Agosto 2005, relativo ai criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica, per verificarne la conformità ai limiti previsti dalla tabella 5 del citato decreto per l'accettazione in discariche destinate ai rifiuti non pericolosi.

Tabella 7 – Determinazioni analitiche sull'eluato

Parametri	Unità di misura	CENTRO	NORD 1	NORD 2	SUD	Limiti DM 3/08/05 *
Conducibilità elettrica in.	$\mu\text{S/cm}$	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	-
Conducibilità elettrica	$\mu\text{S/cm}$	1140	610	890	1090	-
pH iniziale	U, di pH	6,50	6,50	6,50	6,50	-
pH finale	U, di pH	8,50	7,97	7,90	8,06	-
Cloruri (Cl ⁻)	mg/L	71,0	45,0	52,0	98,0	1500
Solfati (SO ₄)	mg/L	146,0	78,0	85,0	134,0	2000
Fluoruri (F ⁻)	mg/L	0,9	0,88	0,90	0,90	15
Arsenico (As)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,2
Bario (Ba)	mg/L	0,20	<0,01	0,10	0,20	10
Cadmio (Cd)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Cromo (Cr)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1
Rame (Cu)	mg/L	0,70	0,20	0,10	0,10	5
Zinco (Zn)	mg/L	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	5
Nichel (Ni)	mg/L	<0,01	0,05	0,05	0,03	1
Mercurio (Hg)	mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
Selenio (Se)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Stagno (Sn)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-
Cromo VI	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-
Indice Fenolo (C ₆ H ₅ OH)	mg/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-
DOC	mg/L	161	168	145	161	80

* Limiti previsti dal DM 3 Agosto 2005 relativo ai criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi

3.2 Determinazione degli Oli minerali

Nella determinazione degli oli minerali, come previsto dal metodo CNR-IRSA vol.3 Met.21 - 1985, non viene misurata la quantità assoluta di sostanza specifica, ma quella di un gruppo di sostanze, le cui caratteristiche di solubilità in un determinato solvente organico sono simili. Durante il processo di estrazione con solvente, passano nella fase organica idrocarburi, oli tensioattivi ed ogni altro composto estraibile con il solvente nelle condizioni stabilite dal metodo.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 8.

Tabella 8 – Determinazione degli oli minerali

Campione	Unità di misura	Concentrazione
Nord 1	mg/kg	23.740
Nord 2	mg/kg	21.410
Centro	mg/kg	15.420

Le concentrazioni di sostanze oleose misurate nei campioni evidenziano livelli quantitativamente importanti e sensibilmente superiori ai limiti stabiliti dalla normativa vigente in materia.

Infatti, ai fini della classificazione dei rifiuti contaminati da oli minerali, l'articolo 2 della decisione 2000/532/CE prevede, per rifiuti contaminati da sostanze classificate come cancerogene (classe di pericolo R45), ai sensi della direttiva 67/548/CEE sulle sostanze pericolose, un limite di concentrazione dello 0,1%.

3.3 Determinazione del Carbonio Organico Disciolto

I risultati delle prove analitiche relative alla determinazione del DOC evidenziano concentrazioni elevate in tutti i campioni analizzati e superiori al limite previsto dal DM 3 Agosto 2005 per gli impianti di discarica per rifiuti non pericolosi.

Data l'eterogeneità del campione, non è possibile identificare quali componenti della matrice siano responsabili delle elevate quantità riscontrate.

Tabella 9 - Determinazioni analitiche del DOC

Campione	Concentrazione [mg/l]	Valore limite [mg/l]*
Centro	161	80
Nord 1	168	80
Nord 2	193	80
Sud	145	80

* Limiti previsti dal DM 3 Agosto 2005 relativo ai criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi

3.4 Determinazione dei Microinquinanti (PCB, PCDD, PCDF, IPA)

Nella precedente indagine effettuata sul fluff, la ricerca sui microinquinanti si è limitata al dosaggio dei Policlorobifenili (PCB); nella presente campagna analitica, si è ritenuto opportuno ampliare l'indagine anche alla ricerca delle Policlorodibenzodiossine (PCDD), dei Policlorodibenzofurani (PCDF) ed degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

Dovendo effettuare l'analisi delle PCDD e delle PCDF in spettrometria di massa magnetica ad alta risoluzione, le fasi di preparazione dei campioni hanno richiesto una maggiore purificazione.

3.4.1 Policlorobifenili (PCB)

Le analisi di Microinquinanti mettono in evidenza una contaminazione tipica da miscele commerciali di Policlorobifenili.

La quantificazione dei diversi congeneri di PCB è stata effettuata mediante Spettrometria di Massa Quadrupolare; con questo metodo di analisi la quantificazione risulta molto più precisa, ma i profili masscromatografici risultano meno riconoscibili. Al contrario, i profili ottenuti con l'utilizzo della tecnica Gascromatografica con rivelatore ECD risultano di più facile lettura. Per tale ragione, mentre i risultati analitici provengono da analisi strumentali in spettrometria di massa, i grafici che seguono

sono rappresentazioni degli stessi estratti, iniettati in gascromatografia ECD.

Esaminando i gascromatogrammi del fluff proveniente dai siti presi in esame, si nota che tutti hanno una impronta sovrapponibile a quella di miscele commerciali tipo Aroclor (Figura 4).

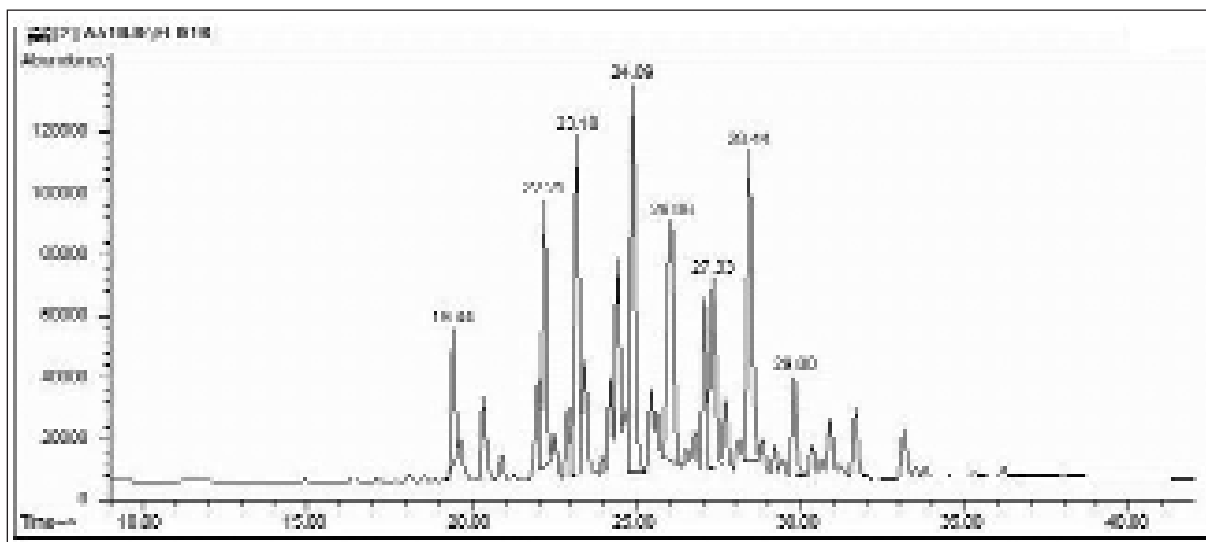


Figura 4 - Analisi di una miscela commerciale di Aroclor 1254

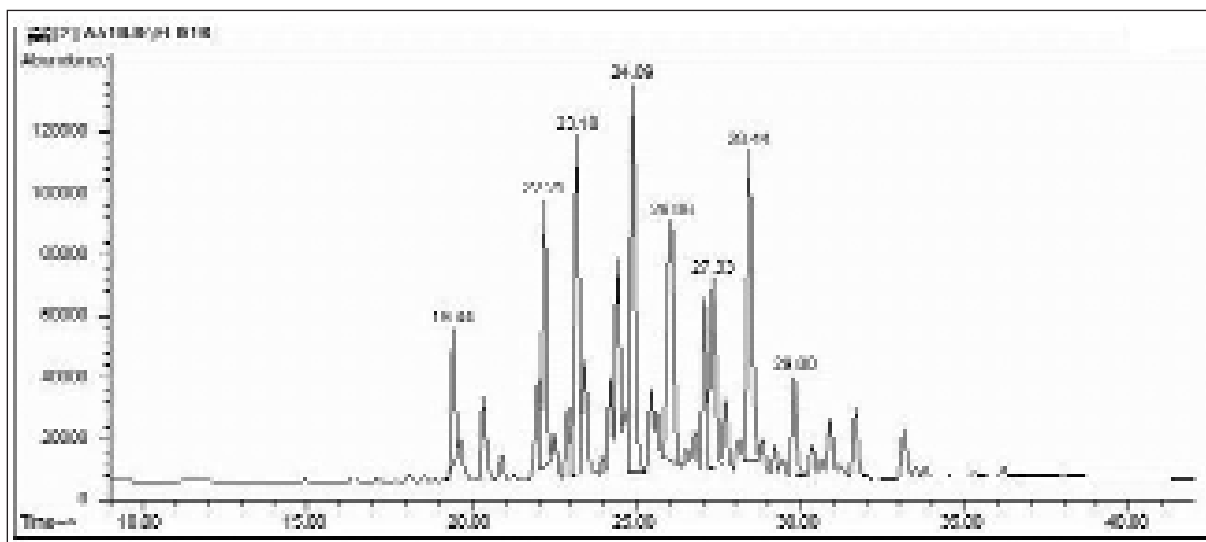


Figura 5 – Gascromatogramma del campione Nord 2

Paragonando il profilo relativo al campione Nord 2, con quello riportato in figura 4, si può notare come i due gascromatogrammi siano in parte sovrapponibili, a meno di una piccola componente più leggera che risultata presente in tutti i campioni sottoposti ad analisi.

I risultati analitici sono riportati, in dettaglio, nelle tabelle 10 – 13

Tabella 10 – Determinazione dei PCB nel campione NORD 1

FLUFF nord 1	POLICLOBIFENILI				Calcolo dell'incertezza		
		< limite mg/kg		L.d.R.			
T3CB-28	2,4,4' Triclorobifenile 12C12	0,41	1,00	0,00002	0,1	0,178	0,0
T4CB-52	2,2',5,5' Tetraclorobifenile 12C12	1,07	1,00	0,00003	0,2	0,470	0,2
T4CB-81	3,4,4',5 Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000018	0,0	0,000	0,0
T4CB-77	3,3',4,4' Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,0	0,000	0,0
P5CB-95	2,2',3,5',6 Pentaclorobifenile 12C12	0,85	1,00	0,00001	0,2	0,372	0,1
P5CB-101	2,2',4,5,5' Pentaclorobifenile 12C12	1,13	1,00	0,00001	0,2	0,499	0,2
P5CB-99	2,2',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,49	1,00	0,00001	0,1	0,217	0,0
P5CB-110	2,3,3',4',6 Pentaclorobifenile 12C12	1,15	1,00	0,00001	0,3	0,506	0,3
P5CB-123	2',3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000012	0,0	0,000	0,0
P5CB-118	2,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	1,65	1,00	1,654643	0,4	0,728	0,5
P5CB-114	2,3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,07	1,00	0,066044	0,0	0,029	0,0
P5CB-105	2,3,3',4,4' Pentaclorobifenile 12C12	0,70	1,00	0,700022	0,2	0,308	0,1
P5CB-126	3,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000018	0,0	0,000	0,0
H6CB-151	2,2',3,5,5',6 Esaclorobifenile 12C12	0,08	1,00	0,00002	0,0	0,037	0,0
H6CB-149	2,2',3,4',5',6 Esaclorobifenile 12C12	0,40	1,00	0,00002	0,1	0,176	0,0
H6CB-146	2,2',3,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,07	1,00	0,00002	0,0	0,030	0,0
H6CB-153	2,2',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,45	1,00	0,00002	0,1	0,196	0,0
H6CB-138	2,2',3,4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	0,67	1,00	0,00002	0,1	0,297	0,1
H6CB-167	2,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,04	1,00	0,040055	0,0	0,018	0,0
H6CB-156	2,3,3',4,4',5 Esaclorobifenile 12C12	0,12	1,00	0,116933	0,0	0,051	0,0
H6CB-157	2,3,3',4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	0,02	1,00	0,024467	0,0	0,011	0,0
H6CB-169	3,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,0	0,000	0,0
H7CB-187	2,2',3,4',5,5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,04	1,00	0,00001	0,0	0,018	0,0
H7CB-183	2,2',3,4,4',5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,02	1,00	0,00001	0,0	0,011	0,0
H7CB-177	2,2',3,3',4',5,6 Eptaclorobifenile 12C12	0,03	1,00	0,00001	0,0	0,013	0,0
H7CB-180	2,2',3,4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,09	1,00	0,00001	0,0	0,042	0,0
H7CB-170	2,2',3,3',4,4',5 Eptaclorobifenile 12C12	0,07	1,00	0,00001	0,0	0,029	0,0
H7CB-189	2,3,3',4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,00	1,00	0,003713	0,0	0,002	0,0
					somma quadrati		1,7
Totale analitico ng/g WHO (12 PCB)					5,6	ngWHO-TEQ/g	
					2,6059	Incertezza	
Totale analitico mg/kg					9,63	Incertezza	
					1,3	(rad.somm.quadr.)	

Tabella 11 – Determinazione dei PCB nel campione NORD 2

FLUFF Nord 2	POLICLOBIFENILI					Calcolo dell'incertezza			
		< limite mg/kg			L.d.R.				
T3CB-28	2,4,4' Triclorobifenile 12C12	1,35	1,00		0,00001	0,3	0,592	0,4	
T4CB-52	2,2',5,5' Tetraclorobifenile 12C12	7,51	1,00		0,00002	1,7	3,303	10,9	
T4CB-81	3,4,4',5 Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000015	0,00002	0,0	0,000	0,0	
T4CB-77	3,3',4,4' Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,00002	0,0	0,000	0,0	
P5CB-95	2,2',3,5',6 Pentaclorobifenile 12C12	8,04	1,00		0,00001	1,8	3,536	12,5	
P5CB-101	2,2',4,5,5' Pentaclorobifenile 12C12	10,78	1,00		0,00001	2,4	4,741	22,5	
P5CB-99	2,2',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	4,39	1,00		0,00001	1,0	1,931	3,7	
P5CB-110	2,3,3',4',6 Pentaclorobifenile 12C12	10,90	1,00		0,00001	2,4	4,796	23,0	
P5CB-123	2',3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000010	0,00001	0,0	0,000	0,0	
P5CB-118	2,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	15,88	1,00	15,879806	0,00001	3,5	6,987	48,8	
P5CB-114	2,3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,47	1,00	0,465014	0,00001	0,1	0,205	0,0	
P5CB-105	2,3,3',4,4' Pentaclorobifenile 12C12	0,42	1,00	0,424962	0,00001	0,1	0,187	0,0	
P5CB-126	3,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	6,39	1,00	6,385226	0,00001	1,4	2,809	7,9	
H6CB-151	2,2',3,5,5',6 Esaclorobifenile 12C12	0,96	1,00		0,00002	0,2	0,425	0,2	
H6CB-149	2,2',3,4',5',6 Esaclorobifenile 12C12	4,79	1,00		0,00002	1,1	2,107	4,4	
H6CB-146	2,2',3,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,78	1,00		0,00002	0,2	0,344	0,1	
H6CB-153	2,2',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	5,60	1,00		0,00002	1,2	2,463	6,1	
H6CB-138	2,2',3,4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	8,37	1,00		0,00002	1,8	3,684	13,6	
H6CB-167	2,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,63	1,00	0,629870	0,00001	0,1	0,277	0,1	
H6CB-156	2,3,3',4,4',5 Esaclorobifenile 12C12	1,79	1,00	1,790945	0,00001	0,4	0,788	0,6	
H6CB-157	2,3,3',4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	0,42	1,00	0,418110	0,00001	0,1	0,184	0,0	
H6CB-169	3,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,00001	0,0	0,000	0,0	
H7CB-187	2,2',3,4',5,5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,30	1,00		0,00001	0,1	0,133	0,0	
H7CB-183	2,2',3,4,4',5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,21	1,00		0,00001	0,0	0,093	0,0	
H7CB-177	2,2',3,3',4',5,6 Eptaclorobifenile 12C12	0,23	1,00		0,00001	0,1	0,103	0,0	
H7CB-180	2,2',3,4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,82	1,00		0,00001	0,2	0,362	0,1	
H7CB-170	2,2',3,3',4,4',5 Eptaclorobifenile 12C12	0,62	1,00		0,00001	0,1	0,274	0,1	
H7CB-189	2,3,3',4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,03	1,00	0,029502	0,00001	0,0	0,013	0,0	
						somma quadrati	155,1		
						Incertezza	12,5		
Totale analitico ng/g WHO (12 PCB)						47,0	ngWHO-TEQ/g	26,0235	(rad.somm.quadr.)
Totale analitico mg/kg		91,18	Incetzza		12,5				

Tabella 12 – Determinazione dei PCB nel campione CENTRO

FLUFF centro	POLICLOBIFENILI					Calcolo dell'incertezza		
		< limite mg/kg			L.d.R.			
T3CB-28	2,4,4' Triclorobifenile 12C12	2,82	1,00		0,00003	0,6	1,243	1,5
T4CB-52	2,2',5,5' Tetraclorobifenile 12C12	4,11	1,00		0,00006	0,9	1,808	3,3
T4CB-81	3,4,4',5 Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000036	0,00004	0,0	0,000	0,0
T4CB-77	3,3',4,4' Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,00004	0,0	0,000	0,0
P5CB-95	2,2',3,5',6 Pentaclorobifenile 12C12	2,61	1,00		0,00002	0,6	1,150	1,3
P5CB-101	2,2',4,5,5' Pentaclorobifenile 12C12	3,33	1,00		0,00002	0,7	1,466	2,2
P5CB-99	2,2',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	1,37	1,00		0,00002	0,3	0,603	0,4
P5CB-110	2,3,3',4',6 Pentaclorobifenile 12C12	3,21	1,00		0,00002	0,7	1,415	2,0
P5CB-123	2',3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000024	0,00002	0,0	0,000	0,0
P5CB-118	2,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	7,88	1,00	7,877166	0,00002	1,7	3,466	12,0
P5CB-114	2,3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,45	1,00	0,454571	0,00002	0,1	0,200	0,0
P5CB-105	2,3,3',4,4' Pentaclorobifenile 12C12	3,27	1,00	3,270082	0,00002	0,7	1,439	2,1
P5CB-126	3,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000038	0,00002	0,0	0,000	0,0
H6CB-151	2,2',3,5,5',6 Esaclorobifenile 12C12	0,29	1,00		0,00004	0,1	0,128	0,0
H6CB-149	2,2',3,4',5',6 Esaclorobifenile 12C12	1,32	1,00		0,00004	0,3	0,579	0,3
H6CB-146	2,2',3,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,17	1,00		0,00004	0,0	0,076	0,0
H6CB-153	2,2',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	1,53	1,00		0,00004	0,3	0,675	0,5
H6CB-138	2,2',3,4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	1,94	1,00		0,00004	0,4	0,856	0,7
H6CB-167	2,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,14	1,00	0,137614	0,00004	0,0	0,061	0,0
H6CB-156	2,3,3',4,4',5 Esaclorobifenile 12C12	0,38	1,00	0,375561	0,00004	0,1	0,165	0,0
H6CB-157	2,3,3',4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	0,08	1,00	0,082680	0,00004	0,0	0,036	0,0
H6CB-169	3,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,00004	0,0	0,000	0,0
H7CB-187	2,2',3,4',5,5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,19	1,00		0,00003	0,0	0,082	0,0
H7CB-183	2,2',3,4,4',5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,11	1,00		0,00003	0,0	0,046	0,0
H7CB-177	2,2',3,3',4',5,6 Eptaclorobifenile 12C12	0,11	1,00		0,00003	0,0	0,050	0,0
H7CB-180	2,2',3,4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,44	1,00		0,00003	0,1	0,194	0,0
H7CB-170	2,2',3,3',4,4',5 Eptaclorobifenile 12C12	0,28	1,00		0,00003	0,1	0,121	0,0
H7CB-189	2,3,3',4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,13	1,00	0,126904	0,00003	0,0	0,056	0,0
						somma quadrati	26,4	
						Incertezza	5,1	
						(rad.somm.quadr.)		
Totale analitico ng/g WHO (12 PCB)		21,7	ngWHO-TEQ/g	12,3247				
Totale analitico mg/kg		36,04	Incertezza		5,1			

Tabella 13 – Determinazione dei PCB nel campione SUD

FLUFF sud	POLICLOBIFENILI					Calcolo dell'incertezza		
		< limite mg/kg			L.d.R.			
T3CB-28	2,4,4' Triclorobifenile 12C12	2,10	1,00		0,00002	0,5	0,925	0,9
T4CB-52	2,2',5,5' Tetraclorobifenile 12C12	3,60	1,00		0,00003	0,8	1,586	2,5
T4CB-81	3,4,4',5 Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000018	0,00002	0,0	0,000	0,0
T4CB-77	3,3',4,4' Tetraclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,00002	0,0	0,000	0,0
P5CB-95	2,2',3,5',6 Pentaclorobifenile 12C12	3,38	1,00		0,00001	0,7	1,488	2,2
P5CB-101	2,2',4,5,5' Pentaclorobifenile 12C12	3,95	1,00		0,00001	0,9	1,739	3,0
P5CB-99	2,2',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	1,72	1,00		0,00001	0,4	0,757	0,6
P5CB-110	2,3,3',4',6 Pentaclorobifenile 12C12	4,42	1,00		0,00001	1,0	1,946	3,8
P5CB-123	2',3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	5,13	1,00	5,131192	0,00001	1,1	2,258	5,1
P5CB-118	2,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	1,56	1,00	1,560547	0,00001	0,3	0,687	0,5
P5CB-114	2,3,4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	2,21	1,00	2,209481	0,00001	0,5	0,972	0,9
P5CB-105	2,3,3',4,4' Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000012	0,00001	0,0	0,000	0,0
P5CB-126	3,3',4,4',5 Pentaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000019	0,00001	0,0	0,000	0,0
H6CB-151	2,2',3,5,5',6 Esaclorobifenile 12C12	0,42	1,00		0,00002	0,1	0,185	0,0
H6CB-149	2,2',3,4',5',6 Esaclorobifenile 12C12	1,91	1,00		0,00002	0,4	0,841	0,7
H6CB-146	2,2',3,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,25	1,00		0,00002	0,1	0,111	0,0
H6CB-153	2,2',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	2,06	1,00		0,00002	0,5	0,907	0,8
H6CB-138	2,2',3,4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	3,43	1,00		0,00002	0,8	1,510	2,3
H6CB-167	2,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	2,04	1,00	2,043455	0,00002	0,4	0,899	0,8
H6CB-156	2,3,3',4,4',5 Esaclorobifenile 12C12	0,61	1,00	0,606327	0,00002	0,1	0,267	0,1
H6CB-157	2,3,3',4,4',5' Esaclorobifenile 12C12	0,12	1,00	0,122466	0,00002	0,0	0,054	0,0
H6CB-169	3,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile 12C12	0,0001	1,00	0,000000	0,00002	0,0	0,000	0,0
H7CB-187	2,2',3,4',5,5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,35	1,00		0,00001	0,1	0,154	0,0
H7CB-183	2,2',3,4,4',5',6 Eptaclorobifenile 12C12	0,18	1,00		0,00001	0,0	0,080	0,0
H7CB-177	2,2',3,3',4',5,6 Eptaclorobifenile 12C12	0,21	1,00		0,00001	0,0	0,091	0,0
H7CB-180	2,2',3,4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,78	1,00		0,00001	0,2	0,342	0,1
H7CB-170	2,2',3,3',4,4',5 Eptaclorobifenile 12C12	0,48	1,00		0,00001	0,1	0,210	0,0
H7CB-189	2,3,3',4,4',5,5' Eptaclorobifenile 12C12	0,17	1,00	0,170996	0,00001	0,0	0,075	0,0
						somma quadrati	24,4	
						Incetezza	4,9	
						(rad.somm.quadr.)		
Totale analitico ng/g WHO (12 PCB)		23,6	ngWHO-TEQ/g	11,8445				
Totale analitico mg/kg		40,93	Incetezza	4,9				

Nella tabella 14 sono riassunti i risultati delle determinazioni analitiche dei PCB. I campioni esaminati, ad eccezione del campione Nord 1 (9,63 mg/kg), evidenziano una elevata concentrazione di PCB, sensibilmente superiore al valore limite previsto per gli impianti di discarica per rifiuti non pericolosi, dall'art. 6 comma 5, lett. a) del DM 3 Agosto 2005. Inoltre, il valore riscontrato nel campione Nord 2 (91,18 mg/kg) risulta superiore anche al limite previsto dall'art. 8, comma 1, lett. b) dello stesso decreto, relativo agli impianti di discarica per rifiuti pericolosi (50 mg/kg).

Tabella 14 – Riepilogo dei risultati analitici relativi ai PCB

Campione	Concentrazioni [mg/kg]	Valori limite* [mg/kg]
Nord 1	9,63	10
Nord 2	91,18	10
Centro	36,04	10
Sud	40,93	10

Note * Limite previsto dal DM 3 Agosto 2005 relativo ai criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi.

3.4.2 Policlorodibenzodiossine (PCDD), dei Policlorodibenzofurani (PCDF)

Le analisi effettuate evidenziano una concentrazione di diossine e furani trascurabile, rispetto al valore limite previsto dal DM 3 Agosto 2005 per gli impianti di discarica per rifiuti non pericolosi. Nelle tabelle 15-19 vengono riportati i valori delle PCDD/DF totali e ed il valore totale espresso come $\mu\text{g I-TEQ/kg}$, che rappresenta il valore somma delle concentrazioni dei 17 congeneri moltiplicati, rispettivamente, per il proprio coefficiente di tossicità relativa.

Tabella 15 - Determinazione di PCDD/PCDF nel campione NORD 1

Campione di FLUFF NORD 1 ARPAT 3921	POLICLORODIBENZODIOSSINE POLICLORODIBENZOFURANI					Formula di THOMPSON	pg/g		
	<	ug/kg	ug/kg	L.d.R.	I-TEF			TE	quadrati incertezza
		L.d.R.	L.d.R./2						
2,3,7,8 TETRA*CDF	.	0,020	0,0197	0,00058	0,1	0,002	0,004	0,001	
2,3,7,8 TETRA*CDD	<	0,001	0,0003	0,00063	1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8 PENTA*CDF	<	0,001	0,0006	0,00110	0,05	0,000	0,000	0,000	0,000000
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	.	0,016	0,0160		0,5	0,008	0,004	0,004	0,000012
1,2,3,7,8 PENTA*CDD	<	0,003	0,0013	0,00268	0,5	0,001	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8 ESA*CDF	.	0,010	0,0105	0,00089	0,1	0,001	0,002	0,000	0,000000
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	<	0,001	0,0004		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	<	0,001	0,0004		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	.	0,007	0,0073		0,1	0,001	0,002	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	<	0,002	0,0012		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,6,7,8 ESA*CDD	<	0,002	0,0012	0,00237	0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	<	0,002	0,0012		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDF	<	0,001	0,0005	0,00101	0,01	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	<	0,001	0,0005		0,01	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDD	.	0,734	0,7340	0,00153	0,01	0,007	0,161	0,003	0,000010
OCTA*CDF	.	0,094	0,0944	0,00131	0,0010	0,000	0,021	0,000	0,000000
OCTA*CDD	.	5,089	5,0890	0,00133	0,0010	0,005	1,120	0,002	0,000005
totale analitico ug/kg		5,99		totale ug I-TE	0,022			somma quadrati	0,00

Incertezza(rad.somm.quadr.) in ug WHO-TEQ/kg = 0,005

totale + incertezza = 0,0311

Tabella 16 - Determinazione di PCDD/PCDF nel campione NORD 2

Campione di FLUFF NORD 2 ARPAT 3922	POLICLORODIBENZODIOSSINE POLICLORODIBENZOFURANI					Formula di THOMPSON	pg/g		
	<	ug/kg	ug/kg	L.d.R.	I-TEF			TE	quadrati incertezza
		L.d.R.	L.d.R./2						
2,3,7,8 TETRA*CDF	.	0,223	0,2230	0,00044	0,1	0,022	0,049	0,010	
2,3,7,8 TETRA*CDD	<	0,0005	0,0002	0,00047	1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8 PENTA*CDF	.	0,036	0,0357	0,00086	0,05	0,002	0,008	0,001	0,000001
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	.	0,135	0,1345		0,5	0,067	0,030	0,030	0,000876
1,2,3,7,8 PENTA*CDD	<	0,001	0,0005	0,00091	0,5	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8 ESA*CDF	.	0,139	0,1393	0,00097	0,1	0,014	0,031	0,006	0,000038
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	.	0,044	0,0442		0,1	0,004	0,010	0,002	0,000004
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	<	0,001	0,0005		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	.	0,050	0,0500		0,1	0,005	0,011	0,002	0,000005
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	<	0,001	0,0006		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,6,7,8 ESA*CDD	<	0,001	0,0006	0,00112	0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	<	0,001	0,0006		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDF	.	0,072	0,0718	0,00066	0,01	0,001	0,016	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	.	0,024	0,0241		0,01	0,000	0,005	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDD	.	0,233	0,2327	0,00102	0,01	0,002	0,051	0,001	0,000001
OCTA*CDF	.	0,067	0,0666	0,00087	0,0010	0,000	0,015	0,000	0,000000
OCTA*CDD	.	1,690	1,6901	0,00089	0,0010	0,002	0,372	0,001	0,000001
totale analitico ug/kg		2,72		totale ug I-TE		0,12		somma quadrati	0,00

Incertezza(rad.somm.quadr.) in ug WHO-TEQ/kg = 0,032

totale + incertezza = 0,152

Tabella 17 - Determinazione di PCDD/PCDF nel campione CENTRO

Campione di FLUFF CENTRO ARPAT 3920	POLICLORODIBENZODIOSSINE POLICLORODIBENZOFURANI					Formula di THOMPSON	pg/g		
	<	ug/kg	ug/kg	L.d.R.	I-TEF			TE	quadrati incertezza
		L.d.R.	L.d.R./2						
2,3,7,8 TETRA*CDF	.	0,063	0,0630	0,00055	0,1	0,006	0,014	0,003	
2,3,7,8 TETRA*CDD	<	0,0005	0,0002	0,00049	1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8 PENTA*CDF	.	0,014	0,0138	0,00076	0,05	0,001	0,003	0,000	0,000000
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	.	0,019	0,0193		0,5	0,010	0,004	0,004	0,000018
1,2,3,7,8 PENTA*CDD	<	0,001	0,0003	0,00065	0,5	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8 ESA*CDF	.	0,041	0,0414	0,00105	0,1	0,004	0,009	0,002	0,000003
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	.	0,014	0,0142		0,1	0,001	0,003	0,001	0,000000
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	<	0,001	0,0005		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	.	0,017	0,0165		0,1	0,002	0,004	0,001	0,000001
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	<	0,0003	0,0002		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,6,7,8 ESA*CDD	<	0,0003	0,0002	0,00034	0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	<	0,0003	0,0002		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDF	.	0,053	0,0527	0,00102	0,01	0,001	0,012	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	<	0,001	0,0005		0,01	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDD	.	0,329	0,3292	0,00144	0,01	0,003	0,072	0,001	0,000002
OCTA*CDF	.	0,055	0,0549	0,00135	0,0010	0,000	0,012	0,000	0,000000
OCTA*CDD	.	2,314	2,3142	0,00132	0,0010	0,002	0,509	0,001	0,000001
totale analitico ug/kg		2,92		totale ug I-TE	0,029			somma quadrati	0,00

Incertezza(rad.somm.quadr.) in ug WHO-TEQ/kg = 0,006

totale + incertezza = 0,036

Tabella 18 - Determinazione di PCDD/PCDF nel campione SUD

Campione di FLUFF SUD ARPAT 3923	POLICLORODIBENZODIOSSINE POLICLORODIBENZOFURANI					Formula di THOMPSON	pg/g		
	<	ug/kg	ug/kg	L.d.R.	I-TEF			TE	quadrati incertezza
	.	L.d.R.	L.d.R./2						
2,3,7,8 TETRA*CDF	.	0,084	0,0835	0,00060	0,1	0,008	0,018	0,004	
2,3,7,8 TETRA*CDD	<	0,001	0,0004	0,00084	1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8 PENTA*CDF	.	0,018	0,0182	0,00085	0,05	0,001	0,004	0,000	0,000000
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	.	0,053	0,0526		0,5	0,026	0,012	0,012	0,000134
1,2,3,7,8 PENTA*CDD	<	0,0004	0,0002	0,00045	0,5	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8 ESA*CDF	.	0,059	0,0586	0,00035	0,1	0,006	0,013	0,003	0,000007
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	.	0,020	0,0195		0,1	0,002	0,004	0,001	0,000001
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	<	0,0004	0,0002		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	.	0,032	0,0324		0,1	0,003	0,007	0,001	0,000002
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	<	0,0004	0,0002		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,6,7,8 ESA*CDD	<	0,0004	0,0002	0,00040	0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	<	0,0004	0,0002		0,1	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDF	.	0,070	0,0701	0,00100	0,01	0,001	0,015	0,000	0,000000
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	<	0,0010	0,0005		0,01	0,000	0,000	0,000	0,000000
1,2,3,4,6,7,8 EPTA*CDD	.	0,705	0,7051	0,00072	0,01	0,007	0,155	0,003	0,000010
OCTA*CDF	.	0,106	0,1062	0,00052	0,0010	0,000	0,023	0,000	0,000000
OCTA*CDD	.	7,338	7,3383	0,00058	0,0010	0,007	1,614	0,003	0,000010
totale analitico ug/kg		8,49		totale ug I-TE	0,056			somma quadrati	0,00

Incertezza(rad.somm.quadr.) in ug WHO-TEQ/kg = 0,013

totale + incertezza = 0,076

Tabella 19 - Riepilogo dei risultati analitici relativi a PCDD/PCDF

Campione	Concentrazione [µg/kg]	Concentrazione [µg I-TEQ]	Valore limite* [µg/kg]
Nord 1	5,99	0,022	2
Sud	8,49	0,056	2
Centro	2,92	0,029	2
Nord 2	2,72	0,12	2

Note * Limite previsto dal DM 3 Agosto 2005 relativo ai criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi, calcolato secondo i fattori di equivalenza di cui alla tabella 4 del citato DM.

3.4.3 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Le concentrazioni degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) totali riscontrate nei campioni analizzati appaiono essere tutte inferiori a 10 mg/kg (Tabella 21).

Ai fini della classificazione del fluff, oggetto dell'indagine, si deve tener conto delle disposizioni della decisione 2000/532/CE secondo cui un rifiuto classificato come pericoloso deve presentare una o più caratteristiche di cui all'allegato III della direttiva 91/689/CEE e in riferimento ai codici da H3 a H8, H10, H11 del medesimo allegato una o più delle caratteristiche riportate all'art. 2 della predetta decisione.

Per gli IPA classificati come cancerogeni sono previste le seguenti concentrazioni limite: 0,1% per le sostanze classificate cancerogene di categoria 1 o 2 e 1%, per le sostanze classificate cancerogene di categoria 3.

Relativamente all'ammissibilità dei rifiuti in discarica, il DM 3 Agosto 2005 prevede, per i rifiuti non pericolosi, il divieto di smaltimento di rifiuti contenenti sostanze classificate come cancerogene di categoria 1 o 2 in concentrazioni superiori ad 1/10 delle rispettive concentrazioni limite di cui all'art. 2 della decisione 2000/532/CE con una sommatoria massima, per tutti i diversi composti, pari allo 0,1%.

Tabella 20 - Determinazioni analitiche degli IPA

fluff nord 1	
Idrocarburi Policiclici Aromatici	
ARPAT	mg/kg
3921	
Fluoranthene	0,0006
Pyrene	0,0006
Benzo(a)antracene	1,09
Chrisene	0,72
Benzo(b)fluorantene	0,55
Benzo(k)fluorantene	0,26
Benzo(j)fluorantene	0,22
Benzo(a)pirene	0,47
Perilene	
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,28
Benzo(ghi)Perilene	0,71
DiBenzo(a,h)Antracene	0,07
DiBenzo(a,l)Pirene	0,06
DiBenzo(a,e)Pirene	0,13
DiBenzo(a,i)Pirene	0,01
DiBenzo(a,h)Pirene	0,01
Totale	4,581

fluff nord 2	
Idrocarburi Policiclici Aromatici	
ARPAT	mg/kg
3922	
Fluoranthene	0,0004
Pyrene	0,0004
Benzo(a)antracene	0,75
Chrisene	0,71
Benzo(b)fluorantene	0,56
Benzo(k)fluorantene	0,19
Benzo(j)fluorantene	0,17
Benzo(a)pirene	0,46
Perilene	
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,34
Benzo(ghi)Perilene	0,89
DiBenzo(a,h)Antracene	0,08
DiBenzo(a,l)Pirene	0,07
DiBenzo(a,e)Pirene	0,14
DiBenzo(a,i)Pirene	0,01
DiBenzo(a,h)Pirene	0,01
Totale	4,366

fluff centro	
Idrocarburi Policiclici Aromatici	
ARPAT	mg/kg
3920	
Fluoranthene	0,0006
Pyrene	0,0006
Benzo(a)antracene	0,72
Chrisene	0,74
Benzo(b)fluorantene	0,63
Benzo(k)fluorantene	0,25
Benzo(j)fluorantene	0,23
Benzo(a)pirene	0,52
Perilene	
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,31
Benzo(ghi)Perilene	0,83
DiBenzo(a,h)Antracene	0,07
DiBenzo(a,l)Pirene	0,09
DiBenzo(a,e)Pirene	0,12
DiBenzo(a,i)Pirene	0,01
DiBenzo(a,h)Pirene	0,01
Totale	4,540

fluff sud	
Idrocarburi Policiclici Aromatici	
ARPAT	mg/kg
3923	
Fluoranthene	0,0004
Pyrene	0,0004
Benzo(a)antracene	1,81
Chrisene	1,72
Benzo(b)fluorantene	1,05
Benzo(k)fluorantene	0,58
Benzo(j)fluorantene	0,47
Benzo(a)pirene	1,08
Perilene	
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,82
Benzo(ghi)Perilene	1,24
DiBenzo(a,h)Antracene	0,26
DiBenzo(a,l)Pirene	0,33
DiBenzo(a,e)Pirene	0,33
DiBenzo(a,i)Pirene	0,07
DiBenzo(a,h)Pirene	0,05
Totale	9,84

Tabella 21- Determinazione analitiche degli IPA

Campione	Concentrazione [mg/kg]
Nord 1	4,58
Sud	9,84
Centro	4,54
Nord 2	4,37

3.5 Saggio di tossicità acuta

I risultati analitici relativi al Saggio di Tossicità Acuta su V.Fischeri a 30' sono riportati in tabella 22. I risultati sono espressi sia come valori di EC50, inversamente proporzionali alla tossicità della soluzione saggiata, sia come Unità Tossiche (UT) che corrispondono a 100/EC50 e, aumentano con l'aumentare dell'effetto tossico.

Si è scelto di utilizzare come unità di misura, anche le Unità Tossiche, perché essendo direttamente proporzionali alla tossicità del campione, facilitano la lettura dei risultati analitici.

Tabella 22 – Risultati analitici Saggio di Tossicità Acuta su V.Fischeri a 30'

Campione	EC 50(%) – 30 min	Unità Tossiche
Nord 1	53,4	1,9
Sud	16,8	5,95
Centro	35,0	2,9
Nord 2	32,8	3,1

I campioni di fluff esaminati presentano tutti una tossicità inferiore a 10 UT. In mancanza di riferimenti normativi sia a livello comunitario che nazionale, è stato preso in considerazione il valore limite di 10UT previsto dalla normativa francese relativa alla valutazione dell'ecotossicità dei rifiuti.

3.6 Determinazione del potere calorifico

La determinazione del potere calorifico superiore è stata effettuata mediante la bomba calorimetrica di Mahler in cui il calore prodotto dalla reazione viene assorbito da una massa di acqua o di altro liquido di cui si osserva l'aumento della temperatura.

Le misure effettuate, a causa della complessità della matrice costituita dal fluff, materiale molto eterogeneo, hanno condotto a risultati estremamente variabili che non hanno permesso di produrre valori di potere calorifico attendibili.

4. CONCLUSIONI

Le attività di ricerca svolte dal Gruppo di Lavoro APAT/ARPA sul fluff derivante dalla frantumazione dei veicoli fuori uso, hanno permesso di definire la caratterizzazione chimico fisica di tale tipologia di rifiuto.

La prima campagna analitica, i cui risultati sono stati pubblicati nel 2002 (*La caratterizzazione del fluff di frantumazione dei veicoli. Quadro normativo di riferimento e metodi di analisi*, ANPA 2002), era finalizzata ad un'indagine preliminare rivolta, in particolare, all'individuazione del contenuto di alcune sostanze pericolose (in particolare, PCB e metalli pesanti) e al comportamento del rifiuto al test di cessione.

Nella seconda indagine sperimentale, la caratterizzazione del fluff è stata ulteriormente approfondita per definire la classificazione del rifiuto ai sensi della decisione 2000/532/CE e per il successivo smaltimento finale in discarica.

A tal fine, è stata effettuata la determinazione analitica dei metalli pesanti (sul rifiuto tal quale e sull'eluato), dei PCB e di altri microinquinanti, quali diossine, furani ed idrocarburi policiclici aromatici, del Carbonio Organico Disciolto, degli oli minerali, del potere calorifico ed è stato effettuato il test di tossicità acuta.

Dall'analisi dei risultati relativi alla determinazione dei metalli sul rifiuto tal quale si riscontra come le concentrazioni dei quattro campioni analizzati siano tali da rendere il rifiuto non pericoloso ai fini della classificazione. Alcuni metalli quali Pb, Cu e Zn presentano concentrazioni molto variabili comprese, rispettivamente, nei seguenti intervalli: Pb 0,3% - 1,3%, Cu 0,1% - 2,1% e Zn 0,5% - 1,2%. Tali differenze sono attribuibili, non solo, al materiale estremamente eterogeneo ma, soprattutto, alla presenza di metalli allo stato elementare difficilmente biodisponibili.

I risultati ottenuti nello studio precedente evidenziavano concentrazioni di metalli più basse, dati più omogenei e confrontabili tra di loro, ma il rifiuto, a differenza di quello analizzato nella presente campagna analitica, proveniva esclusivamente da car-fluff precedentemente selezionato.

I campioni di fluff, sottoposti a test di cessione, secondo la norma UNI 10802, come previsto dal DM 3 agosto 2005, presentano un eluato ampiamente conforme alle concentrazioni fissate in tab. 5 del citato decreto per l'ammissibilità in discariche per rifiuti non pericolosi, ad eccezione del DOC che risulta, in tutti i campioni analizzati, sensibilmente al di sopra del limite previsto dalla norma. Nella prima campagna analitica erano state riscontrate concentrazioni di PCB sempre inferiori a 5 mg/kg, valore corrispondente ad 1/100 della concentrazione limite (CL=500 mg/kg) fissata dalla Deliberazione del Comitato Interministeriale 27/7/84 per discariche di tipo 2B. Nella seconda indagine i risultati relativi ai PCB evidenziano, invece, valori sensibilmente più alti rispetto a quelli precedentemente illustrati e, comunque, sempre superiori ai limiti previsti dal DM 3 agosto 2005 per l'ammissibilità in discariche per rifiuti non pericolosi e pericolosi, ad eccezione del campione "Nord 1" la cui concentrazione risulta essere inferiore ai 10 mg/kg, valore limite stabilito per rifiuti non pericolosi.

Oltre alla determinazione analitica dei PCB, nella presente indagine, sono state effettuate le analisi di altri microinquinanti quali PCDD, PCDF e IPA e la determinazione degli oli minerali.

Alla luce di quanto esposto, i risultati ottenuti, hanno permesso di completare la caratterizzazione chimico fisica del fluff ai fini della classificazione e per l'ammissibilità in discarica. L'analisi dei risultati relativi al Carbonio Organico Disciolto, ai Policlorobifenili ed oli minerali evidenzia come tali parametri non consentano lo smaltimento di detto rifiuto in discarica per rifiuti non pericolosi.

Vista l'estrema eterogeneità del rifiuto, è difficile definire a quali componenti della matrice analizzata siano imputabili le elevate concentrazioni di DOC, mentre, le elevate concentrazioni di PCB (derivanti principalmente da componenti elettriche ed elettroniche contenenti dielettrici a base di PCB) e degli oli minerali sono da attribuirsi alla non corretta bonifica del rifiuto in ingresso all'impianto di demolizione. Una corretta applicazione sia delle norme tecniche di messa in sicurezza dei veicoli fuori uso, secondo le prescrizioni stabilite dal D.Lgs 14 giugno 2003, n 209 che di messa in sicurezza delle apparecchiature elettriche ed elettroniche, secondo le prescrizioni del D.lgs 25 luglio 2005, n.151 garantirà, l'asportazione di tutti i componenti ambientalmente critici, assicurando un flusso in uscita di carcasse bonificate che, avviate agli impianti di frantumazione, dovrebbe produrre un fluff non contaminato da sostanze pericolose.

Le prove effettuate per la determinazione del potere calorifico hanno condotto a risultati estremamente variabili che non hanno permesso di produrre valori attendibili.

Il fluff, come evidenziato da dati di letteratura, risulta avere un potere calorifico elevato; al fine di valutarne il possibile trattamento in inceneritori con recupero energetico, si è reso necessario programmare una ulteriore indagine. L'APAT intende infatti condurre delle prove sperimentali di combustione di un campione di fluff con caratteristiche note, in condizioni controllate, presso impianti di incenerimento dotati di sistemi di controllo in continuo dei parametri di processo e una prova di combustione con torcia al plasma.

Tali prove si ritengono indispensabili al fine di individuare le più corrette forme di gestione del fluff anche in relazione a quanto stabilito dall'art.6 del D.Lgs 36/2003 che prevede che dal 1 gennaio 2007 i rifiuti con un PCI maggiore di 13.000 KJ/kg non possano più essere smaltiti in discarica.