

SEMINARIO

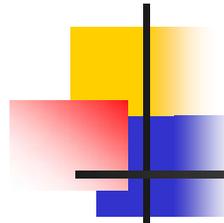
Il Sistema ISPRA/ARPA/APPA: Materiali di riferimento,
armonizzazione di metodi ed accreditamento dei laboratori
ROMA 25-26 giugno 2009

Gli idrocarburi: aspetti critici e procedure di misura in matrici ambientali

Dr. Giulio Sesana

Dr.ssa Patrizia Vannini

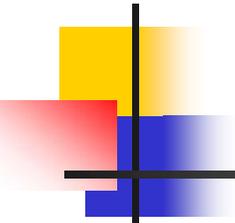
ARPA Lombardia - Dipartimento di Brescia



DEFINIZIONI

Regno Unito; Stati Uniti (es. Università del
Massachusset, EPA)

- Composti chimici costituiti interamente da Carbonio e Idrogeno, suddivisi sulla base del range di atomi di Carbonio
- Numero di Carbonio Equivalente, basato sul Punto Ebollizione (Es. n-esano 69°C; C=6.
benzene 85°C; C=6.5)
- GRO (C6- C10)
- DRO (C10- C25)



Italiane: parametro di natura convenzionale in base alla chimica, alla normativa o alla metodica

- **Dlgs.152/06**

- **Scarichi:**

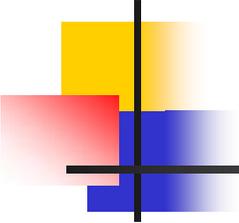
- idrocarburi totali: 5 mg/l
- Oli e grassi animali e vegetali 20 mg/l

- **Terreni bonifiche:**

- Idrocarburi leggeri C<12:10-250 mg/kg ss
- Idrocarburi pesanti C>12 50-750 mg/kg ss

- **Piezometri:** Idrocarburi Totali (espressi come n.esano) 350µg/l

- **Classificazione dei corpi idrici:** Idrocarburi disciolti o emulsionati: 0.01mg/l



- **Decreto 29/12/03**

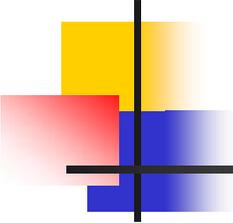
- Acque minerali: oli minerali-idocarburanti disciolti o emulsionati: 10 µg/l

- **Decreto 3/08/05:** Definizione criteri di ammissibilità in discarica:

- Rifiuti inerti: Oli minerali (C10-C40) 500mg/kg

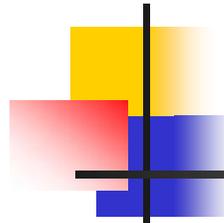
- Privo di specificazione il range superiore

Come comportarsi con C > 40 (es. rifiuti da spazzamento strade?)



In base al metodo: esempi vecchi e nuovi

- **ISO/TR 11046:1994(E) (*mineral oil*)(ritirato)**: composti *estraibili in freon* che:
 - 1- non sono adsorbiti da "florisil" o allumina;
 - 2- assorbono radiazione IR a 2925 e/o 2958 e/o 3030 cm⁻¹
 - 3- vengono cromatografati tra l' n-decano (C₁₀H₂₂) e l' n-tetracontano (C₄₀H₈₂)
- **EN 14039:2004 (E) (*hydrocarbons*)**:
 - Composti estraibili in solvente (acetone- n.eptano)
 - punti 1(florisil) e 3 di cui sopra.
- **Standard Methods 20th ed., nn° 5520**
 - "**Oil and grease**": "...qualunque materiale recuperato come una sostanza solubile nel solvente"
 - "**Hydrocarbons**": tutto ciò che non viene eliminato dal solvente per purificazione su gel di silice (gravimetria/IR)



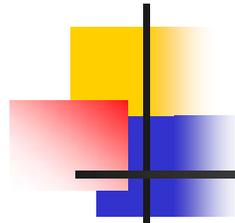
Scelta di ARPA Lombardia

Pertanto ARPA Lombardia ha adottato due metodi mediante l'emissione di:

Direttive relative alla presenza di idrocarburi nei terreni del Marzo 2006 e nelle acque nel Gennaio 2007

- Metodo ISO 16703:2004 C12-C40 terreni (analogo a ISO 14039 specifico per i rifiuti)
- UNI EN ISO 9377-2:2002 indice di idrocarburi nelle acque (espressi come n. esano nei piezometri)

Uniformazione di risposte e comportamenti tra i Dipartimenti Lombardi



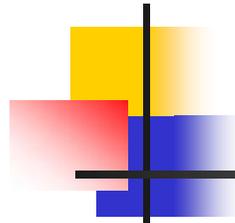
EVOLUZIONE DELLA NORMATIVA

- **Direttiva 91/689/CEE**

All.II- Un rifiuto è pericoloso se contiene idrocarburi e loro composti ossigenati, azotati e solforati.

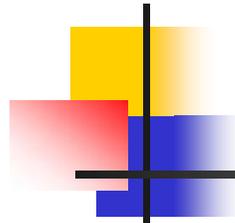
- **Decisione 2000/532/CEE**

Un rifiuto è pericoloso se contiene in riferimento al codice H7 sostanze riconosciute come cancerogene in conc.>0.1%(cat. 1 e 2) o una di cat.3 in conc >1%



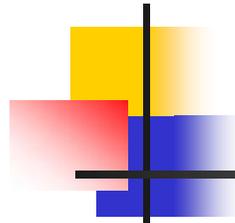
RIFIUTI classificati come pericolosi

- **Parere ISS 28/09/04**
Contenenti Oli minerali (C10-C40) 0.1% con markers Dibenzo(ah)antracene e benzo(a)pirene > 0.01%
- **Parere APAT 08/06/06**
Ricerca markers: benzo pirene >0.005%nell'olio
- **Parere CEE 09/06/06**
Principio di precauzione senza ricorrere al dosaggio dei markers
- **Parere ISS 05/07/06**
Ricerca dei markers (7 IPA)con concentrazione riferita all'intero rifiuto
- **Parere MATTM 19 ottobre 2006**
Contenenti Idrocarburi totali: 1000 ppm (0.1%) senza ricerca marker (principio di precauzione)
- **Pronunciamento del Tar Veneto (25/10/2006 n.823)**
Priva di fondamento giuridico la classificazione di un rifiuto come pericoloso solo sulla base del principio di precauzione
- **Posizione di ARPA Lombardia 22/10/07**
Conforme a parere MATTM 2006 mediante Documento Interno



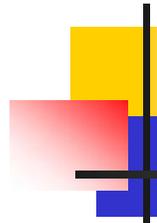
La Posizione di ARPA LOMBARDIA

- Principio di precauzione
- Economicità della scelta (assenza di ricerca dei markers)
- Aumento della velocità nei tempi di risposta



Problematica

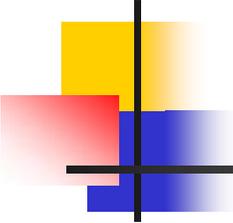
- Non uniformità di comportamenti sul territorio nazionale.
- Rifiuti che transitano su tutto il territorio e vengono classificati in modo diverso da regione a regione.
- (es.caso discarica a BRESCIA posta sotto sequestro e tuttora sotto sequestro per effetto della classificazione)



Stato attuale della legislazione

- Modificazione e integrazione della 152/06 effettuata dalla conversione in legge del Decreto legge 208 del 30/12/2008 mediante la legge 13/09

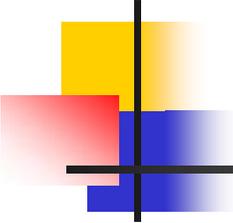
- Art.6- quater Rifiuti contenenti idrocarburi.
La classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi ai fini dell'assegnazione della caratteristica di pericolo H7 "cancerogeno", si effettua conformemente a quanto indicato per gli idrocarburi totali nella Tab. A2 dell'all.A al Decreto del Min. Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare 7 nov.2008, pubblicato in GU284 del 4/12/2008
 - Interpretazione 1: I valori espressi in tab. A2 del Decreto 7 nov 2008 sono i limiti applicabili alla concentrazione dei markers presenti nel rifiuto e riferiti al peso secco dell'intero rifiuto
 - Interpretazione 2: Nella tabella è contenuto l'elenco dei markers da ricercare, ma la loro concentrazione è da riferire alle loro classi di appartenenza, quindi 0.01% per le sostanze in categoria 1e 2, riferita al peso secco dell'intero campione di rifiuto.



Peso secco?

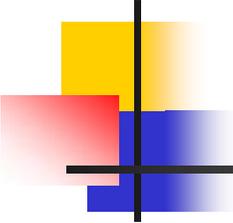
- Il riferimento delle concentrazioni è al peso secco dell'intero campione di rifiuto senza considerare le situazioni in cui lo stato fisico del rifiuto differisce sostanzialmente da quello dei sedimenti.
- Gli esiti analitici sono riferiti alla sostanza secca quando il rifiuto è **solido** ed al rifiuto tal quale quando è **liquido**. Per individuare lo stato fisico del rifiuto, nei casi di non palese individuazione (fanghi, limi, rifiuti pastosi etc..) sarà fatto riferimento alla norma UNI 10802- Appendice E [\[1\]](#).

[\[1\]](#) In alternativa, più pratico, ai criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica di cui al DM 03/08/2005. Si ricorda che il Dlgs 36/03 non ammette il conferimento dei rifiuti liquidi in discarica e che, per quanto indicato nel DM citato, per le discariche di rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi, il tenore di sostanza secca deve essere maggiore del 25%. **Quindi potrebbe essere definito liquido il rifiuto che ha una umidità relativa (UR) \geq al 75% e solido un rifiuto con un UR \leq 75%**



CONCLUSIONE

- Esigenza di uniformità tra dipartimenti lombardi che sarà realizzata attraverso i Poli laboratoristici di Macroarea
- Richiesto a ISPRA un ulteriore sforzo ai fini di armonizzare definizioni, metodi, Controlli di Qualità e di pressione sul legislatore.
- Necessità di potenziare i gruppi tecnici esistenti implementando i momenti di incontro multidisciplinare per lo studio delle normative, delle proprietà chimiche dei componenti, dei metodi analitici applicabili



BIBLIOGRAFIA

- ❑ S.Balzamo, M.Belli, E.Calabretta, P.de Zorzi, M.Potalivo
La determinazione degli idrocarburi nelle matrici ambientali. -Giornale degli igienisti industriali- 4 ott.2008 pag.396-412
- ❑ L.Musmeci Procedura di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi: lo stato dell'arte -Rifiuti.Bollettino di informazione normativa n.161 del 4/09 pag. 24 -30
- ❑ Parere ARPAT- Area Direzione Tecnica-2009