



A seguito di specifica richiesta questo Istituto ha emanato il seguente parere in merito alla classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi:

Riferimenti ISS: Protocollo N. 36565 – 05/07/2006

Per quanto concerne la procedura di classificazione dei rifiuti contenenti oli minerali questo Istituto ha espresso parere in data 28 settembre 2004 (Prot. n. 0045882) facendo riferimento ai disposti normativi in materia di classificazione, etichettatura e imballaggio delle sostanze e dei preparati pericolosi ed in particolare alla ricerca dei “markers” di cancerogenicità individuati dai disposti normativi di cui sopra.

Alla luce delle indicazioni fornite da parte dell’ Agenzia di Protezione Ambientale del Regno Unito, tali “markers” dovrebbero non essere rapportati al rifiuto, ma le quantità trovate si dovrebbero rapportare alla quantità di idrocarburi presente nel rifiuto stesso per risalire alla percentuale presente nella ipotetica frazione idrocarburica di partenza. Tale interpretazione consentirebbe meglio di rispondere ai criteri di classificazione dei preparati, e di conseguenza dei rifiuti, che a questi fanno riferimento, date le difficoltà dal punto di vista analitico di risalire dalla determinazione dei singoli componenti di natura idrocarburica alla presenza delle voci classificate relative ai derivati del carbone e del petrolio riportate in allegato I alla direttiva 67/548/CEE, con la conseguente attribuzione delle relative classi di pericolo.

L’interpretazione data dalla Agenzia di Protezione Ambientale del Regno Unito, non è comunque esente da problemi applicativi in quanto comporterebbe comunque alcune difficoltà della determinazione della frazione idrocarburica totale.

Per la determinazione della frazione idrocarburica totale sono indicate le tecniche IR e GC/MS.

La tecnica analitica di spettrofotometria infrarossa (IR) non è selettiva ma porta alla determinazione degli idrocarburi con $C > 25$. Il metodo EPA 8440, che prevede l'utilizzo di tale tecnica, infatti, non permette la determinazione delle benzine e di altre frazioni petrolifere volatili che evaporano durante l'estrazione dei campioni.

Inoltre i grassi animali non biodegradabili e gli oli vegetali eventualmente presenti nel rifiuto possono provocare interferenze, se non completamente rimossi nel processo di lavaggio dei campioni. La tecnica Gascromatografica accoppiata alla Spettrometria di Massa (GC/MS) permette di determinare i basso e i medio bollenti.

In conclusione in funzione della metodica adottata si possono avere casi di sovrastima come pure di sottostima della frazione idrocarburica con conseguente calcolo erroneo della % del marker e quindi erronea classificazione del rifiuto.

Un problema aggiuntivo per l'applicazione del criterio indicato dalla Agenzia del Regno Unito riguarda il "marker" estratto al Dimetilsolfossido (DMSO).

Il metodo IP 346 prevede appunto l'estrazione con DMSO per la caratterizzazione del contenuto di composti policiclici aromatici (CPA).

Secondo il Concauwe (The Oil Companies' European Organization for Environmental and Health Protection) questo metodo è un metodo gravimetrico che estrae selettivamente i composti policiclici aromatici (CPA) con punto di ebollizione superiore a 300° . Il metodo estrae molto di più che CPA a tre o sette anelli condensati e non è corretto riferirsi all'estratto in DMSO come al contenuto in CPA. Tale metodo è adeguato per una parte dei derivati del petrolio, ma non può essere usato per materiali asfaltenici, ad esempio bitumi, oli esausti o preparati contenenti additivi. I componenti asfaltenici impediscono la separazione dell'estratto al DMSO e per quanto riguarda gli oli esausti e i preparati si possono estrarre componenti degli additivi o degli oli che renderebbero inconcludenti. A maggior ragione tale metodica non dovrebbe essere adatta a un rifiuto che può contenere molti componenti aggiuntivi.

Pertanto, in assenza di una metodica di riferimento per la determinazione del contenuto totale di idrocarburi, e nell'impossibilità di utilizzare il metodo IP 346 per la determinazione del contenuto totale di CPA in un rifiuto, si ritiene corretta l'applicazione del criterio indicato nel precedente parere di questo Istituto, che si basa comunque sulla determinazione dei

“marker”, riferiti però non alla frazione idrocarburica ma all'intero rifiuto, applicando quindi al rifiuto gli stessi criteri adottati per i preparati pericolosi.

Infatti le voci presenti in Allegato I sono miscele complesse di idrocarburi classificate cancerogene, ma devono il loro potere cancerogeno al contenuto di altre sostanze notoriamente cancerogene quali IPA, benzene, benzopirene, antracene, di benzo (a) pirene etc. Queste sostanze sono state infatti prescelte come marker per la classificazione di tali miscele di idrocarburi. In assenza di queste sostanze responsabili della cancerogenicità la miscela di idrocarburi potrebbe richiedere la classificazione da nocivo a tossico a seconda della composizione qualitativa e quantitativa.

Anche la cancerogenicità del rifiuto, quindi, dovrebbe essere correlata alla presenza di queste sostanze marker, data l'impossibilità di individuare le miscele corrispondenti alle voci dell'Allegato I che sono state immesse nel rifiuto..

Ribadendo però il concetto che la cancerogenicità dei derivati del petrolio dipende dalla presenza di determinate sostanze cancerogene che per praticità sono state assunte come marker⁽¹⁾ per la classificazione dei vari tagli petroliferi ai fini della immissione in commercio, si ritiene che tali sostanze debbano essere determinate nel rifiuto, che si classificherebbe cancerogeno di categoria 2 qualora ne contenesse quantità superiori allo 0.1 % come limite generico per le sostanze di categoria 2, e come

⁽¹⁾

A supporto del concetto di cancerogenicità legato alla presenza di sostanze cancerogene da assumere come marker si riporta quanto indicato in un documento fornito dal Concaawe: **Conclusioni di uno studio tedesco (1990) su topo per applicazione sulla cute (skin painting) di derivati petroliferi per lo studio della iniziazione/promozione tumorale** (Berichte: Research report 412-2):

Alcuni prodotti derivati dal petrolio (gas oils) possono provocare l'insorgenza di tumori della pelle in studi su topo. Non è realistico assumere che tali miscele complesse siano responsabili di tali effetti e non ci sono dati che dimostrino che i costituenti di tali miscele siano biologicamente attivi in tal senso. Alcuni studi sono stati condotti, ad esempio sui gas oils, volti a correlare il potenziale cancerogeno al punto di ebollizione e alla composizione e sono state evidenziate le seguenti conclusioni:

- non tutti i gas oils sono cancerogeni;
- non tutti i gas oils da cracking sono cancerogeni;
- la cancerogenicità dipende dal processo di raffinazione del prodotto;
- gasoli (cracked) che contengono componenti altobollenti (350°C-385°C) dimostrano una tendenza alla cancerogenicità direttamente correlata al punto di ebollizione;
- gasoli (cracked) che contengono concentrazioni più alte di idrocarburi policiclici aromatici e composti azotati dimostrano una tendenza alla cancerogenicità direttamente correlata al punto di ebollizione.

I processi di raffinazione e di idrogenazione riducono il potenziale cancerogeno.

cancerogeno di categoria 3, qualora ne contenesse quantità superiori a 1 % come limite generico per le sostanze di categoria 3.

Non si applicano tali limiti generici in presenza di sostanze che sono riportate in allegato I con limiti specifici come nel caso del dibenzo(ah) antracene e del benzo(a)pirene per i quali il 29° ATP ha introdotto il limite di 0.01%.

D'altra parte appare eccessivamente conservativa l'applicazione del valore di 1000 ppm (0.1%) di idrocarburi come limite per la classificazione del rifiuto come cancerogeno: tale approccio implicherebbe infatti che tutti gli idrocarburi, indipendentemente dalla loro composizione e provenienza, siano da considerare cancerogeni.

In conclusione, si ritiene che la classificazione di un rifiuto industriale come cancerogeno, laddove in tale rifiuto siano presenti residui di idrocarburi, debba essere effettuata determinando nel rifiuto la presenza di marker cancerogeni bassobollenti, con particolare riferimento quindi agli idrocarburi policiclici aromatici. Considerando eccessivamente riduttivo limitare l'analisi alla sola ricerca del benzo(a)pirene, che può essere accettato come unico marker di cancerogenesi per un taglio petrolifero ma non per un rifiuto data la sua estrema variabilità di composizione, l'indagine analitica dovrebbe essere estesa a tutti gli idrocarburi policiclici aromatici espressamente classificati come cancerogeni dall'Unione Europea nell'Allegato I alla direttiva 67/548/CEE, e cioè il dibenzo(ah)antracene, benzo[a]antracene; benzo[def]risene; benzo[e]acefenantrilene; benzo[e]pirene; benzo[j]fluorantene; benzo(k)fluorantene.

Per quanto concerne la classificazione dei rifiuti contenenti metalli pesanti e metalloidi si osserva quanto di seguito.

Partendo dalla considerazione che solo per le “voci a specchio” è necessario procedere all'accertamento analitico ai fini dell'individuazione delle caratteristiche di pericolo esibite dal rifiuto per la presenza di sostanze pericolose in quantità superiori alle rispettive CL (concentrazioni limite). in tutti i casi in cui non sia possibile effettuare la speciazione chimica dei metalli si deve applicare il principio di precauzione.

Pertanto per le categorie di rifiuti pericolosi che presentano “voci a specchio” ai fini della classificazione si deve considerare l'ipotesi più restrittiva prevista dalla normativa sulla classificazione ed etichettatura

delle sostanze pericolose di cui alla Dir. 67/548/CEE e successivi adeguamenti.

Nel caso il metallo sia ricompreso più volte nell'Allegato I della direttiva 67/548/CE e successivi adeguamenti la classificazione che regola l'applicazione della relativa concentrazione limite è la più restrittiva.

I livelli di concentrazione degli inquinanti (espressi in percentuale) sono soggetti a sommatoria nei casi previsti dalle singole categorie.

E' altresì da tenere presente che ciascuna sostanza, se dotata di pericolosità multiple, deve essere conteggiata più volte in ciascuna categoria.

Per le “voci a specchio” si possono pertanto ipotizzare i seguenti scenari:

- ⇒ **SCENARIO A:** Le sostanze presenti nel rifiuto sono note e sono etichettate pericolose ai sensi della normativa vigente in materia di “classificazione etichettatura e imballaggio delle sostanze pericolose (direttiva 67/548/CEE e successive modifiche ed integrazioni)” sia per la famiglia generica che come singoli composti.
- ⇒ **SCENARIO B:** Le sostanze contenute nel rifiuto sono note e sono etichettate pericolose con simboli per i quali la decisione 2001/532/CE e successive modifiche e integrazioni, non prevede concentrazioni limite, è il caso ad esempio della caratteristica di pericolo “ECOTOSSICO”.
- ⇒ **SCENARIO C:** Le sostanze contenute nel rifiuto non sono note.

Prima di passare ad una disamina dei 3 scenari ipotizzati è opportuno osservare che per poter correttamente effettuare una classificazione dei rifiuti è assolutamente necessario conoscere il ciclo di produzione o di consumo che ha generato il rifiuto, al fine di poter conoscere le sostanze potenzialmente presenti nel rifiuto stesso e indirizzare la ricerca unicamente verso tali sostanze.

A tal proposito, peraltro, si evidenzia che la caratterizzazione del rifiuto attiene a chi ha generato il rifiuto, e dovrà riguardare anche la conoscenza delle materie prime utilizzate, del ciclo industriale, ecc., così come specificato anche nel Decreto Ministeriale 3 agosto 2005 relativo ai “criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica”.

Per quanto riguarda il campionamento dei rifiuti ai fini della classificazione è utile ribadire che si dovrà fare riferimento alla norma UNI 10802.

Si passa ora alla disamina di come comportarsi nel caso dei 3 scenari ipotizzati.

⇒ **SCENARIO A:** Gli elementi presenti nel rifiuto sono noti e sono etichettati pericolosi ai sensi della normativa vigente in materia di “classificazione etichettatura e imballaggio delle sostanze pericolose (direttiva 67/548/CEE e successive modifiche ed integrazioni)”, sia per la famiglia generica che come singoli composti.

Tale scenario, di più facile interpretazione, è quello per il quale le sostanze presenti sono note e sono etichettate con simboli di pericolo per i quali la Decisione 2000/532/CE e s.m.i. ha previsto una concentrazione limite.

La Decisione 2000/532/CE e s.m.i., così come l’atto di recepimento italiano (Direttiva Min. Amb. 9/4/2002), non hanno previsto il “criterio cumulativo” rispetto alla contemporanea presenza di più sostanze pericolose classificate con simboli diversi (ad esempio se si ha presenza di una sostanza classificata irritante ed un’altra classificata molto tossica, non si potrà applicare alle due il criterio cumulativo), bensì il “criterio cumulativo” si applicherà unicamente nel caso in cui si abbia la contemporanea presenza di più sostanze etichettate con lo stesso simbolo di pericolo (ad esempio più sostanze etichettate tutte con il simbolo di molto tossico, oppure di tossico, oppure di infiammabile; ecc.).

Per quanto concerne le caratteristiche di pericolo “Cancerogena di categoria 1 o 2”; “Cancerogena di categoria 3”; “Tossica per il ciclo riproduttivo di Categoria 1 o 2”; “Tossica per il ciclo riproduttivo di Categoria 3”; “Mutagena di Categoria 1 o 2”; “Mutagena di Categoria 3” non è previsto il criterio cumulativo neanche se si hanno più sostanze tutte etichettate con lo stesso simbolo di pericolo. Ciò significa che si potrebbe avere la contestuale presenza di più sostanze etichettate ad esempio “Cancerogena di Categoria 1”, ognuna in concentrazione prossima al valore limite di concentrazione (pari a 0.1%), ed il rifiuto non potrà essere classificato pericoloso.

Quindi mentre per la classificazione dei rifiuti non è stato considerato il criterio cumulativo, ai fini dello smaltimento in discarica sì. Infatti il D.M. 3 agosto 2005 relativo ai “criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica” riporta che per le sostanze cancerogene di Categoria 1 e 2 se sono presenti in un rifiuto esso può essere accettato in una discarica per rifiuti non pericolosi solo se la loro sommatoria massima per tutti i diversi composti è pari allo 0.1%.

La ricerca delle sostanze pericolose dovrà prevedere quindi la ricerca della sostanza / composto etichettato, pertanto in alcuni casi la determinazione analitica potrebbe essere anche molto complessa e richiedere strumentazioni sofisticate (ad esempio GAS-MASSA, ecc.).

Per quanto concerne la ricerca dei microinquinanti metallici e metalloidi, si osserva che si possono avere due casi, e precisamente:

⇒ **CASO 1: Presenza di un metallo o metalloide per i quali la normativa vigente prevede una classificazione anche della “famiglia generica del metallo e suoi composti”.**

E' il caso di : ARSENICO; CADMIO; ANTIMONIO; STAGNO (per i composti stannorganici); BARIO; PIOMBO; SELENIO; BERILLIO; CROMO ESAVALENTE; TALLIO; MERCURIO (composti organici ed inorganici)

Tale caso realmente comprende due possibilità, e precisamente:

CASO 1a): è noto che nel rifiuto vi è la presenza di uno dei composti dei metalli e metalloidi sopraccitati, per i quali è prevista una specifica classificazione.

In questo caso, ancorché vi sia la classificazione della famiglia dei composti generici del metallo/metalloide, la determinazione analitica andrà eseguita per la ricerca del singolo composto classificato, secondo la procedura esemplificata di seguito al CASO 2.

CASO1b): non è noto se nel rifiuto vi è o meno uno specifico composto dei metalli /metalloidi sopraccitati, bensì si sospetta comunque la presenza di uno dei metalli/metalloidi sopraccitati.

In questo caso, se non è possibile in altro modo determinare o escludere la presenza dello/i specifico/ci composto/i, allora sarà confrontata la concentrazione limite relativa alla classe di pericolo assegnata alla concentrazione limite più restrittiva prevista per il metallo e/o i suoi composti.

⇒ **CASO 2: Presenza di un metallo o metalloide per i quali la normativa vigente prevede una classificazione di alcuni composti che esso può formare.**

E' il caso ad esempio del Nichel per il quale la normativa vigente classifica alcuni composti (Monossido, Diossido, Triossido di Ni;

Solfuro, Disolfuro di Ni; Diidrossido di Ni; Solfato di Ni e Carbonato di Ni). In tali casi, ove si sospetti la presenza di composti di detti metalli, si dovrà procedere, ove possibile, alla ricerca del singolo composto, oppure nel caso in cui non sia possibile la ricerca del singolo composto (non esistenza metodica analitica; non disponibilità strumentazione necessaria; ecc.) si potrà, in via cautelativa, effettuare la ricerca del metallo/metalloide, tramite tecniche spettrografiche e, poi, con calcolo stechiometrico riferire la concentrazione riscontrata al peso molecolare del singolo composto potenzialmente presente, e confrontare il risultato ottenuto con la relativa CL.

⇒ **SCENARIO B:** Le sostanze contenute nel rifiuto sono note e sono etichettate pericolose con simboli per i quali la decisione 2000/532/CE e successive modifiche e integrazioni, non prevede concentrazioni limite, è il caso ad esempio della caratteristica di pericolo "ECOTOSSICO".

Come noto la Decisione 2000/532/CE e s.m.i. ha previsto la definizione di concentrazioni limite unicamente per le caratteristiche di pericolosità H₃, H₄, H₅, H₆, H₇, H₈, H₁₀ e H₁₁, mentre per le altre caratteristiche di pericolosità H₁ (Esplosivo) H₂ (Comburente); H₉ (Infettivo); H₁₂ (A contatto con acqua aria o un acido sprigionano gas tossico o molto tossico); H₁₃ (Dopo eliminazione possono dare origine ad un'altra sostanza con caratteristiche di pericolosità); H₁₄ (Ecotossico) non è stata definita alcuna concentrazione limite.

Per quanto concerne tali caratteristiche di pericolosità si osserva che per la classe di pericolosità "Esplosivo" i rifiuti che potrebbero esibirla sono presenti alla voce "1604 Esplosivi di scarto" e sono classificati sempre pericolosi, quindi non necessitano di alcun accertamento analitico (ancorché rifiuti esclusi dal campo di applicazione del D.Lgs. n. 22/97 come da art.8, lett. f); per la classe di pericolosità "infettivo" il CER contiene due sole voci che possono esibirla 180103* e 180202* ed esse sono classificate pericolose in base all'origine. Per le altre caratteristiche di pericolosità la mancanza di criteri di riferimento e di concentrazioni limite può costituire un problema.

Soprattutto un problema può essere esibito dalla caratteristica di pericolo "ECOTOSSICO", in quanto spesso può essere riscontrata in un rifiuto la presenza di una sostanza etichettata "Tossico per l'ambiente".

La direttiva 1999/45/CE riguardante la classificazione/etichettatura dei preparati pericolosi, entrata in vigore il 30 luglio 2002, contiene criteri di classificazione ambientale dei preparati, basati sull'attribuzione di limiti percentuali ai componenti classificati tossici per l'ambiente.

La Decisione 2001/118/CE rinvia più volte alla direttiva 1999/45/CE anche

se non fa esplicito riferimento ai criteri di classificazione ambientale in essa contenuti.

In attesa che nell'ambito della normativa specifica sui rifiuti vengano definiti criteri per rendere operativa la classe di pericolo "Ecotossico", ci si può chiedere come debba essere considerato (o classificato) un rifiuto contenente una o più sostanze classificate come pericolose per l'ambiente.

La soluzione più logica non può certo essere quella di ignorare tale presenza, che deve essere invece interpretata alla luce dei principi dell'UE in materia ambientale che mirano ad un elevato livello di tutela e sono fondati in particolare sui principi della precauzione e dell'azione preventiva.

E' infatti necessario porre molta attenzione a tale caratteristica nel caso in cui il rifiuto, venendo classificato non pericoloso, può poi essere recuperato con reimmissione nell'ambiente, ad esempio per ripristini ambientali.

Con la pubblicazione della direttiva 2006/8/CE (GUUE del 24 gennaio 2006, in vigore dal 13/02/2006) diventano ufficiali le modifiche alla direttiva 1999/45/CE, finalizzate a garantire l'uniforme applicazione di limiti specifici di concentrazione a tutti i preparati contenenti sostanze molto tossiche per l'ambiente acquatico.

Ai metalli che presentano composti classificati pericolosi per l'ambiente con frasi di rischio R50, R51, R52, R53 (ambiente acquatico) devono essere associate, per il già richiamato principio di precauzione le seguenti concentrazioni limite:

- 2,5% (25000 mg/kg) se N, R51-53;
- 25% (250.000 mg/Kg) se R52-53;
- indicate nella tabella 1b (Tossicità acquatica acuta ed effetti negativi a lungo termine delle sostanze molto tossiche per l'ambiente acquatico) della Dir. 1999/45/CE come modificata da ultimo con la Dir. 2006/8/CE.

I valori limite applicabili risultano quindi essere i seguenti.

Valore LC ₅₀ o EC ₅₀ ["L(E)C ₅₀ "] della sostanza classificata come N, R50-53 (mg/l)	Classificazione del rifiuto come pericoloso se
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	$C_n \geq 0,25\%$
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	$C_n \geq 0,025\%$
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	$C_n \geq 0,0025\%$
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	$C_n \geq 0,00025\%$
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$	$C_n \geq 0,000025\%$
Per i preparati contenenti sostanze con un valore LC ₅₀ o EC ₅₀ inferiore a 0,00001 mg/l, i limiti di concentrazione sono calcolati di conseguenza (in intervalli di fattore 10).	

In ogni caso, se il metallo è classificato con altri simboli di pericolo e altre frasi di rischio, si dovrà comunque considerare la concentrazione limite più restrittiva.

Se non sono disponibili dati specifici sulla ecotossicità, si assume convenzionalmente $L(E)C_{50} = 1$ mg/l. pari alla $CL \geq 0,25\%$.

⇒ **SCENARIO C:** Le sostanze contenute nel rifiuto non sono note.

Questo scenario fa riferimento principalmente al caso dei “rifiuti abbandonati”. In tale caso si potrà procedere alla ricerca analitica di tutti i metalli e metalloidi, ove le concentrazioni sono vicine allo 0.1% (come concentrazione più restrittiva e cautelativa) si dovranno effettuare, ove possibile, determinazioni analitiche più sofisticate al fine di individuare la presenza di singoli composti classificati (Vedi scenario A e B).

In questi casi, tuttavia, considerata la tempistica e l'incertezza dei risultati, nonché la necessità di dover eventualmente ricorrere a metodiche non consolidate, sarà utile effettuare un bilancio costi/benefici, nel senso se sia conveniente l'esecuzione di lunghe e costose analisi, oppure classificare il rifiuto comunque pericoloso in via cautelativa.

Nel caso il metallo non sia classificato nell'Al. I della Dir. 67/548/CEE sostanza pericolosa come voce specifica o come famiglia di composti, ma solo in un preciso composto, del quale non sia possibile stabilire la presenza, non si ritiene possibile, in assenza di una precisa speciazione chimica, ricondurre convenzionalmente il valore del metallo rilevato nell'analisi al peso molecolare del composto.

Si deve cioè considerare solo il valore del metallo come ione ai fini della concentrazione che può determinare la classificazione in rifiuto pericoloso. La concentrazione limite a cui fare riferimento deve essere comunque quella più restrittiva.