Sintesi relazione PROGETTO PRIN-2003:

PRESENZA DI AOX-EOX E VALUTAZIONE DELLA TOSSICITÀ IN RIFIUTI LIQUIDI COMPLESSI

Il lavoro eseguito in questo progetto può essere descritto facendo riferimento a 3 parti:

Una prima parte dove si è voluto operare un monitoraggio su di un territorio circoscritto (Provincia di Udine) al fine di evidenziare la presenza originaria di composti organo-alogenati AOX/EOX su acque e matrici connesse.

Una seconda parte dove il monitoraggio si è spostato sui rifiuti liquidi e matrici collegate che vengono trattati e scaricati nello stesso territorio.

Una terza parte dove si sono analizzate le possibilità di trattamento tossicità di parte di questi rifiuti liquidi facendo riferimento ad alcune prove respirometriche.

Lo sviluppo della ricerca scientifica sulla complessa realtà dei microinquinanti organo-alogenati è storicamente legata alle metodologie d'analisi che si sono sviluppate nel corso del tempo.

Infatti molti alorganici sono stati scoperti applicando nuove tecnologie di analisi, così come molti rimangono ancora sconosciuti perché non si sono trovate metodologie sufficientemente raffinate per la loro identificazione.

Negli ultimi venti anni, il problema di questi inquinanti è salito alla ribalta grazie all'evoluzione delle conoscenze medico-scientifiche e alle conseguenti prese di posizione da parte degli enti responsabili della salvaguardia della salute.

La necessità di evitare che queste sostanze si diffondano in maniera pericolosa nell'ambiente ha favorito la ricerca di nuove tecniche di monitoraggio che permettano un controllo sufficientemente organico ed esteso dei microinquinanti organo-alogenati.

Numerosi dati sulla presenza di alorganici provengono da indagini specifiche, ma risulterebbe di maggior interesse tecnologico il poter valutare e confrontare risultati di analisi con parametri di gruppo AOX/EOX su territori maggiormente estesi. Ciò si renderebbe possibile se le tecniche di analisi e monitoraggio fossero uniformate e confrontabili, cosa alla quale ancora non si è giunti, anche se si devono doverosamente registrare progressi al riguardo negli ultimi anni.

Se la base per uno studio sistematico della presenza di questi microinquinanti organo-alogenati nelle acque è il monitoraggio dipendente dalla metodologia analitica applicata, ciò al momento risulta di non facile applicazione. I tentativi di parametrizzazione di gruppi di composti e la standardizzazione delle analisi sono orientati proprio nella direzione di una maggior agilità nel rilevare la presenza di queste sostanze e verso la possibilità di operare su di esse dei trattamenti efficaci.

Per poter controllare l'apporto di sostanza alorganica al livello dei ricettori finali (acque superficiali e sotterranee), appare evidente che è necessaria una stima di quanto sia l'apporto dovuto alle grosse e circoscritte fonti di inquinamento da organo-alogenati date spesso dalle attività industriali che producono quantità rilevanti di rifiuti liquidi complessi con grandi quantità di organo-alogenati.

L'inquinamento delle acque dato dal contributo di questi liquami deve essere considerato una fonte puntiforme anche se carica in concentrazione, per questo motivo in linea teorica è possibile intervenire con tecnologie di depurazione mirate. Diversamente gli apporti di inquinamento urbano diffusi sul territorio molte volte non possono essere affrontati con tecnologie mirate alla rimozione di particolari inquinanti. I monitoraggi sui microinquinanti organo-alogenati con parametri AOX/EOX possono dare un notevole aiuto nell'evidenziare le attività molto inquinanti poiché, salvo eccezioni, la presenza consistente di AOX/EOX nelle acque è pressoché sempre legata ad attività produttive di forte impatto ambientale. Questo lo si è evidenziato nell'attività di monitoraggio sulle acque superficiali effettuato sul territorio.

La presenza di alorganici nelle acque sversate nei corpi idrici è principalmente da riferire a problemi di costi delle tecnologie di trattamento e della gestione degli impianti. Molto utili al riguardo possono essere le ricostruzioni modellistiche alle quali si è fatto riferimento anche in questo lavoro per valutare la bontà del processo di trattamento riguardo i parametri tradizionali, infatti con questi mezzi coadiuvati da rilievi monitorativi si sono potute evidenziare le reali capacità depurative di impianti nei quali venivano trattati contenuti notevoli di al organici.

Allo stesso modo si è potuta verificare la capacità di accumulo di alorganici nei fanghi da parte di impianti biologici tradizionali, in questo caso è stato necessario operare un monitoraggio sul contenuto di EOX (parametro globale utile alla misura degli alorganici estraibili in materiali solidi).

I dati ottenuti nel monitoraggio di base sono sintetizzati nelle tabelle seguenti, altri sono riportati nelle pubblicazioni.

Tab. 1 - Rilevi effettuati su alcuni campioni prelevati in situ nel territorio monitorato

ACQUE DI POZZO			
	ΑΟΧ (μg/l)	POX (μg/l)	
P1	21,63	6,9	
P2	14,67	3,9	
Р3	1,56	1,9	
P4	20,07	2,5	
P5	7,32	1,1	
P6	2,77	1,5	
P7	3,31	1,9	
P8	8,93	2,9	
P9	1,47	1,9	
P10	1,02	2,5	

ACQUE SUPERFICIALI		
	ΑΟΧ (μg/l)	
S1	12,30	
S2	13,60	
S3	25,79	
S4	10,12	
S5	8,89	
S6	11,28	
S7	10,56	
S8	7,67	
S9	13,08	
S10	8,43	

	EOX* (mg/kg)
Tr1	0,06
Tr 2	0,34
Tr 3	0,37
Tr 4	0,20
Tr5	0,45
Tr6	0,07
Tr7	0,17

TERRENI E SUOLI

Alcuni valori indicativi del contenuto di AOX e COD su diversi rifiuti liquidi vengono riportati in tabella. Si noti come vi sia un ordine di grandezza di differenza tra le concentrazioni di AOX che si ritrovano nelle acque superficiali del territorio analizzato nel progetto e le concentrazioni medie dei rifiuti liquidi che vengono ad insistere sullo stesso territorio (vedi relazione primo anno del progetto).

Questo sottolinea l'importanza sia della possibilità di utilizzare i parametri globali di misura delle sostanze organo-alogenate nelle caratterizzazioni e i monitoraggi delle acque, sia la necessità di operare trattamenti efficaci su questo tipo di inquinamento.

Tab. 2 - Valori medi indicativi di AOX e COD in alcuni rifiuti liquidi analizzati

Tipo di rifiuto liquido	AOX (mg/l)	COD (mg/l)
Da industria farmaceutica	4.56	2500
Da industria della carta	1.95	1300
Da industria lavorazione lana	8.92	550
Da discarica RSU	4.10	3500

Tra le matrici collegate ai rifiuti liquidi in senso stretto si possono citare i fanghi di depurazione che nella forma principale rimangono di fatto liquidi molto concentrati, in questo senso e poiché le forme usuali di trattamento di molti rifiuti liquidi prevedono un processo biologico con separazioni di fanghi di depurazione, nel presente lavoro si sono monitorati i valori di EOX su alcuni fanghi per accertare la presenza e quantificare questi composti alorganici su queste matrici. Lo scopo principale rimane sempre quello di valutare la presenza globale di alorganici in diverse tipologie di rifiuto liquido.

La produzione di fanghi di depurazione delle acque reflue è in continuo aumento, questo fatto genera il crescente bisogno di trovare efficaci metodi per smaltire in modo adeguato tali fanghi.

Il problema dello smaltimento deriva dalla potenziale pericolosità delle sostanze accumulate e concentrate nei fanghi durante i processi di depurazione.

Una possibile risposta al problema dello smaltimento è l'utilizzo del fango, come emendante o fertilizzante in agricoltura ma sempre più spesso questo rifiuto non può essere recuperato con semplicità anche per la presenza, con sempre maggiore frequenza, i composti organo-alogenati. Tale classe di composti, a causa le sue caratteristiche di tossicità e bioaccumulabilità, rende pericoloso l'utilizzo del fango in terreni agricoli.

^{*}Estrazione con esano

Al fine di limitare i possibili fenomeni d'inquinamento si rendono necessari, controlli sempre più accurati e regolari, delle caratteristiche dei fanghi.

Nel presente lavoro è stato rilevato il contenuto sostanze organo-alogenate in fanghi, provenienti da alcuni impianti di depurazione acque reflue, situati in un territorio omogeneo (Provincia di Pordenone). Si è considerato un insieme di impianti, con differenti potenzialità, distribuiti uniformemente sul territorio.

Conoscere in modo preciso le caratteristiche dei fanghi di depurazione non è cosa semplice, a causa della scarsa omogeneità di tale prodotto, ma si può affermare con certezza che la composizione e le caratteristiche fisiche, dei fanghi, dipendono dalla qualità delle acque trattate.

Per determinare, in base alle caratteristiche di qualità del fango, la possibilità di smaltimento più conveniente si fa riferimento a dei parametri, ad esempio, per monitorare la totalità dei composti organo-alogenati, data l'estrema variabilità di tali sostanze.

Nel caso specifico di questo studio, l'analisi degli organo-alogenati è stata condotta sia in accordo con quanto previsto dalla normativa NEN 6402 riguardante la determinazione degli EOX, sia con l'utilizzo di etilacetato come solvente per poter valutare la differente resa di estrazione.

Tab. 3 – Valori di EOX misurati nei campioni di fango da impianti di depurazione

Campione	EOX (Esano) (mgCl/kgDM)	EOX (Etilacetato) (mgCl/kgDM)
Fan.1	0.31	3.81
Fan. 2	1.20	6.50
Fan. 3	0.36	5.29
Fan. 4	0.50	6.20
Fan. 5	2.34	21.10
Fan. 6	2.00	17.90
Fan 7	2.50	9.10
Fan. 8	5.30	15.60
Fan. 9	2.30	16.33
Fan. 10	14.70	39.50

Nel lavoro si è rivolta anche l'attenzione verso il trattamento di un particolare rifiuto liquido che aveva un elevato contenuto di AOX e che è stato trattato a mezzo di ossidazione ad umido catalitica, su questo refluo e su altri è stata valutata la refrattarietà alla biodegradazione tradizionale per via respirometrica prima e dopo il trattamento ossidativo.

La refrattarietà alla biodegradazione che è stata valutata utilizzando il parametro OUR (oxygen uptake rate). E' evidente una scarsa risposta della biomassa nel caso del liquido tal quale (probabilmente dovuto alla tossicità intrinseca del rifiuto liquido con un elevato tenore di AOX, circa 12 mg/L), mentre nel caso del liquido trattato si può evidenziare una migliore risposta positiva della biomassa.

