

**Dai fanghi dell'industria conciaria all'utilizzo in agricoltura:
un percorso di sostenibilità**

San Miniato – Palazzo Grifoni – 3 aprile 2009

Il ruolo del controllo nell'impiego dei fanghi in agricoltura

Marcello Mossa Verre

ARPAT - Dipartimento Provinciale di Pisa



ARPAT

**Protocollo d'intesa riguardante il
monitoraggio sul riuso agricolo del
fertilizzante prodotto dal consorzio
Cuoidepur di S. Miniato, del 3 aprile 2007**

Protocollo d'intesa riguardante il monitoraggio sul riuso agricolo del fertilizzante prodotto dal consorzio Cuoio depur di S. Miniato, del 3 aprile 2007

I firmatari:

- PROVINCIA DI PISA
- COMUNE DI SAN MINIATO
- ARPAT
- CONSORZIO CONCIATORI DI PONTE A EGOLA
- CONSORZIO CUIOIO DEPUR

IL PROTOCOLLO

l'Accordo di Programma per la riorganizzazione della depurazione industriale del Consorzio del Cuio, siglato nel 2004, e aggiornato nell'aprile 2008 (art.6), *indirizza verso il reimpiego dei fanghi di depurazione* quale **alternativa allo smaltimento in discarica**, individuando - nel contempo - il riutilizzo in agricoltura tra le possibili soluzioni.

Il protocollo si inquadra fra le attività propedeutiche all'attuazione dell'art.6.

IL CONTESTO

Alla fine degli anni '80 le Amministrazioni locali hanno indirizzato i Gestori degli impianti di depurazione centralizzati del Consorzio del cuoio, verso forme di smaltimento dei fanghi di risulta, alternative alla discarica, considerando anche la possibilità di riutilizzo in agricoltura dei fanghi di depurazione prodotti da CuoioDepur.

Per quanto concerne gli aspetti ambientali, il cromo presente nei fanghi, a causa della stabilità e della scarsa solubilità della forma trivalente presente nei fanghi, non pare interferire con le diverse colture né dar luogo a fenomeni di percolazione.

Il Consorzio ha riservato, peraltro, notevoli attenzioni al riutilizzo come uso agricolo dei fanghi di depurazione, sostenendo l'assenza di rischio di trasformazione a Cromo VI, col supporto di numerose sperimentazioni, effettuate a partire dal 1982, avvalendosi di Istituti Universitari accreditati nel settore, e mirate a dimostrare l'idoneità dei materiali prodotti

GLI STUDI ESISTENTI

Gli studi evidenziavano complessivamente

- **buone caratteristiche agronomiche del fango**
- **un trasferimento non significativo di cromo nelle piante e la scarsa mobilità del cromo nel terreno**
- **assenza di cromo VI sia nel terreno che nelle piante.**

Questi risultati hanno consentito di ottenere parere favorevole della Commissione Interministeriale per il riconoscimento del “pellicino integrato” come concime organo-azotato da inserire nell’elenco dei fertilizzanti allegato alla L. 748/84.

LA NUOVA SPERIMENTAZIONE

La scelta di effettuare una nuova sperimentazione sull'utilizzo dei fanghi conciarati in agricoltura è derivata da

necessità di aggiornamento degli studi effettuati (anni '80) in relazione alla presenza di cromo ed alla possibilità di trasformazione a cromo VI

opportunità di una valutazione degli effetti associati all'accumulo di cromo nei terreni

necessità di considerare i recenti sviluppi della normativa di settore compresi i nuovi indirizzi comunitari, sia in relazione ai metalli sia alle sostanze organiche potenzialmente pericolose

valutazione della tipologia dei reflui in ingresso considerato lo scarico misto (attualmente circa 5000 m³/d industriale e 3500 m³/d domestico) e il trattamento di rifiuti liquidi attivo presso l'impianto di depurazione.

GLI INPUT

Esame della documentazione scientifica e della normativa regionale, nazionale e comunitaria relativa allo smaltimento dei fanghi in agricoltura; esiti del progetto “sostanze pericolose”; in particolare, in assenza di normativa specifica, è stato preso in esame il 3rd Working document on sludge (27/04/2000) UE
(si tratta di una bozza di direttiva datata e attualmente “ferma”)

Analisi dei cicli produttivi conciari



Predisposizione di un quadro aggiornato delle sostanze (pericolose e non) utilizzate nei cicli produttivi delle aziende conciarie collegate al depuratore centralizzato

LE SOSTANZE

Sostanze organiche previste nel protocollo (3rd Working Document on Sludge)

AOX (somma composti organici alogenati)

LAS (alchilbenzensolfonati lineari)

DEHP (di 2-etilesile ftalato)

NPE (nonilfenoli e nonilfenoli etossilati con uno o due gruppi etossi)

PAH (somma di alcuni IPA specificati)

PCB (somma PCB cogeneri 28, etc.)

PCDD, PCDF

toluene

benzene

xilene

LE SOSTANZE

Metalli previsti nel protocollo
(3rd Working Document on Sludge)

cromo (totale e CrVI)

zirconio

cobalto

**Altri metalli non previsti nel
protocollo ma comunque
indagati**

nichel

cadmio

rame

piombo

zinco

arsenico

LE CAMPAGNE SPERIMENTALI

Caratterizzazione dei reflui in ingresso:

- In relazione alla variabilità (estate-inverno) delle caratteristiche qualitative del refluo conciario previste due campagne di campionamento nel corso dei mesi di maggio ed ottobre.
- Per ogni campagna sono stati previsti campioni medi giornalieri (campione medio composito su 24 ore) per un periodo di 14-15 giorni consecutivi.

LE CAMPAGNE SPERIMENTALI

Caratterizzazione dei materiali (fanghi e prodotti)

- Analisi mirate alla determinazione ed allo studio dell'eventuale **variabilità della concentrazione** delle sostanze pericolose di cui al punto nei fanghi prodotti (fanghi filtropressati tal quali, fanghi essiccati mescolati con pelo, farina carne, ossa, ecc. (pellicino integrato), fertilizzante finale (miscela concimi organici N, N/P).
- Prelievo di 6 campioni/campagna rappresentativi per ognuna delle tre tipologie sopra individuate.
- Test di tossicità (mediante la valutazione dell'allungamento radicale con l'impiego dei semi di tre piante *Lepidium Sativum*, *Sinapis Alba*, *Sorghum Saccharatum*).

Sperimentazione agronomica (giugno 2007- ottobre 2008)

a cura del CNR ISE

controlli di ARPAT su acque piezometri
(analisi Cr e metalli)

LE CAMPAGNE SPERIMENTALI

14 campioni di acqua in ingresso all'impianto per un totale di 14 campioni nel periodo 5 giugno – 22 giugno

6 campioni ciascuno di fango filtropressato, di pellicino integrato e di prodotto finito (miscela N/P). Su tutti i campioni sono stati determinati i parametri previsti dall'allegato tecnico del protocollo

LE CAMPAGNE SPERIMENTALI

14 campioni di acqua in ingresso all'impianto per un totale di 5 campioni nel periodo 13 novembre – 17 novembre, di cui 4 sono stati analizzati anche da ARPAT.

6 campioni di fango filtropressato, 3 campioni di pellicino integrato e 6 campioni di prodotto finito.

LE CAMPAGNE SPERIMENTALI

Dopo la prima campagna, ARPAT e Cuoidepur hanno concordato di rivedere l'allegato tecnico valutando, per ogni parametro, la possibilità e l'opportunità di effettuare o meno la determinazione nel corso della sperimentazione, senza inficiare la validità complessiva della stessa.

Dopo un'attenta valutazione sui risultati è stato deciso di non procedere alla determinazione di: Ammine alifatiche, Tiocianati, Coloranti azoici, Poliaziridina, Isocianati, TCMTB (tiocianometi-tiobenzotiazolo).

LE CAMPAGNE SPERIMENTALI

Per le seguenti sostanze è **stato mantenuto** quanto riportato nell'allegato tecnico: IPA, PCB, PCDD, PCDF, Cromo totale, Cromo VI, Zr, Co, Ni, BTX; per le sostanze Alcool etossilati e DEHP, Glutaraldeide Polifenoli e clorofenoli, inoltre, non si è proceduto ad analisi, per successive difficoltà tecniche (con riferimento alla disponibilità di metodiche analitiche adeguate).

I CONFRONTI

UN ESEMPIO

POLICLORO DIBENZOFURANI (EPA 1613B 1994)	Concentrazione sul secco ng/kg	I-TE ng/kg	Concentrazi one sul secco ng/kg	I-TE ng/kg								
2,3,7,8-TCDF	4,5	0,45	28,2	2,82	68,8	6,88	35,5	3,55	24,2	2,42	42,1	4,21
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2	0,06	2,7	0,135	3,6	0,18	2,4	0,12	1,7	0,085	2,7	0,135
2,3,4,7,8-PeCDF	2,5	1,25	4,6	2,3	4,6	2,3	3,1	1,55	3,1	1,55	4,4	2,2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	53,4	5,34	72,4	7,24	24,2	2,42	22,2	2,22	40,1	4,01	33,7	3,37
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,0	0,2	2,7	0,27	1,1	0,11	1,3	0,13	1,6	0,16	1,6	0,16
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<1,0		1,2	0,12	<1,0		<1,0		1,1	0,11	1,2	0,12
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<1,0		<1,0		<1,0		<1,0		<0,4		<0,4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10,9	0,109	15,1	0,151	9,5	0,095	7,3	0,073	10,2	0,102	10,4	0,104
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,9	0,029	4,0	0,04	1,5	0,015	<1,5		2,6	0,026	2,1	0,021
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	11,3	0,0113	12,9	0,0129	13,7	0,0137	11,4	0,0114	8,8	0,0088	11,2	0,0112
TOT		7,731		13,361		12,608		8,013		8,7088		10,6431

I CONFRONTI

UN ESEMPIO

COMPOSTI AROMATICI VOLATILI							
Benzene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					
Etilbenzene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					
Stirene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					
Toluene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					
m-Xilene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					
o-Xilene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					
p-Xilene	mg/kg s.s	<10 (LQ)					

CIRCA 2500 DETERMINAZIONI A CURA DI CUIODEPUR

CIRCA 1000 DETERMINAZIONI A CURA DI ARPAT

I RISULTATI

In generale i dati ARPAT e i dati forniti dal gestore sono risultati in accordo, seppure con l'utilizzo di metodi diversi tra loro

I dati relativi alle sostanze organiche determinate (BTX, AOX, IPA, PCB, PCDD, PCDF) sono risultati nella maggior parte dei casi inferiori al limite di rivelabilità del metodo e comunque inferiori al limite previsto dal "Working document on sludge" 3rd draft (Annex IV Limit values for concentrations of organic compounds and dioxins in sludge for use on land).

I metalli pesanti, ad eccezione del cromo, non hanno presentato valori anomali (in particolare, quelli previsti dal Draft comunitario)

I RISULTATI

Per quanto riguarda il cromo totale sono stati repertati, da ARPAT, per le varie matrici, i seguenti valori medi

MATRICE	PRIMA CAMPAGNA	SECONDA CAMPAGNA
Fango filtropressato	6100 mg/kg	5100 mg/kg
Pellicino integrato	3990 mg/kg	2600 mg/kg
Prodotto finito	3200 mg/kg	2020 mg/kg

I valori riscontrati da ARPAT non sono sempre in accordo con quelli trovati dal gestore che indica valori nettamente più bassi con medie intorno ai 3000 mg/kg per il fango filtropressato e valori, minori, e più vicini a quelli di ARPAT per il prodotto finito

I valori sono superiori al limite di 1000 mg/kg che veniva indicato dal draft comunitario del 2000 (*non vigente*) che prevedeva anche limiti più restrittivi nel medio termine (800 mg/kg) e nel lungo termine (600 mg/kg).

In tal senso è stato ritenuto opportuno valutare l'entità di tali concentrazioni in base a

- importanza/effetti del cromo dal punto di vista agronomico (cfr. ricerche del CNR)**
- stato di ossidazione del cromo (Cr III, Cr VI)**

GLI APPROFONDIMENTI

La determinazione del cromo esavalente in una matrice complessa come fanghi e fertilizzanti, secondo gli *addetti ai lavori*, è notoriamente problematica

È difficile stabilire quanto influisca il metodo analitico adottato sulla determinazione del Cr VI e, in particolare, quanto influisca la preparazione del campione, sulla interconversione Cr III ↔ Cr VI, specie se il primo (Cr III) è presente nella matrice in esame in concentrazioni elevate

La procedura di estrazione deve limitare al minimo le interferenze e non alterare la distribuzione tra il cromo esavalente e quello trivalente esistente nel campione.

GLI APPROFONDIMENTI

Grazie ad un assegno di ricerca gestito dal CNR (ISE) e finanziato da parte di Cuoidepur, è stata effettuata presso ARPAT, una sperimentazione sulle metodiche analitiche per la determinazione del cromo esavalente sulle matrici di interesse

- Rivisitazione (applicativa) delle metodiche di determinazione Cr VI (EPA 7196A) e di estrazione (Quaderni IRSA-CNR n. 64, 1986; EPA 3060A)**
- Numerose prove di estrazione, mineralizzazione in condizioni acide, alcaline, a diverse temperature, su diverse matrici (fanghi, sedimenti, sabbie esenti da cromo), purificazione del campione su fase solida, prove di recupero (spikes)**

GLI APPROFONDIMENTI

Alcuni risultati

in ambiente acido acquoso il cromo esavalente eventualmente presente nella matrice fango è instabile (tende a ridursi); risulta parzialmente stabile in ambiente alcalino nel caso matrice inerte, ma non nella matrice fango;

la conversione di Cr III a Cr VI non è stata evidenziata in ambiente acido né alcalino per i campioni di fango di conceria analizzati;

il metodo dei Quaderni n. 64 non risulta essere idoneo per lo meno nella sua forma originaria (l'estrazione acida favorisce la specie Cr III);

il metodo EPA 3060A accoppiato con il metodo EPA 7196A non pare risultare idoneo alla misura rispetto ai limiti previsti per il pellicino integrato (0,5 mg/kg per il Cr VI);

l'eventuale abbinamento del metodo EPA 3060A a tecniche di misura più sensibili potrebbe dare risultati utili, comunque da validare.

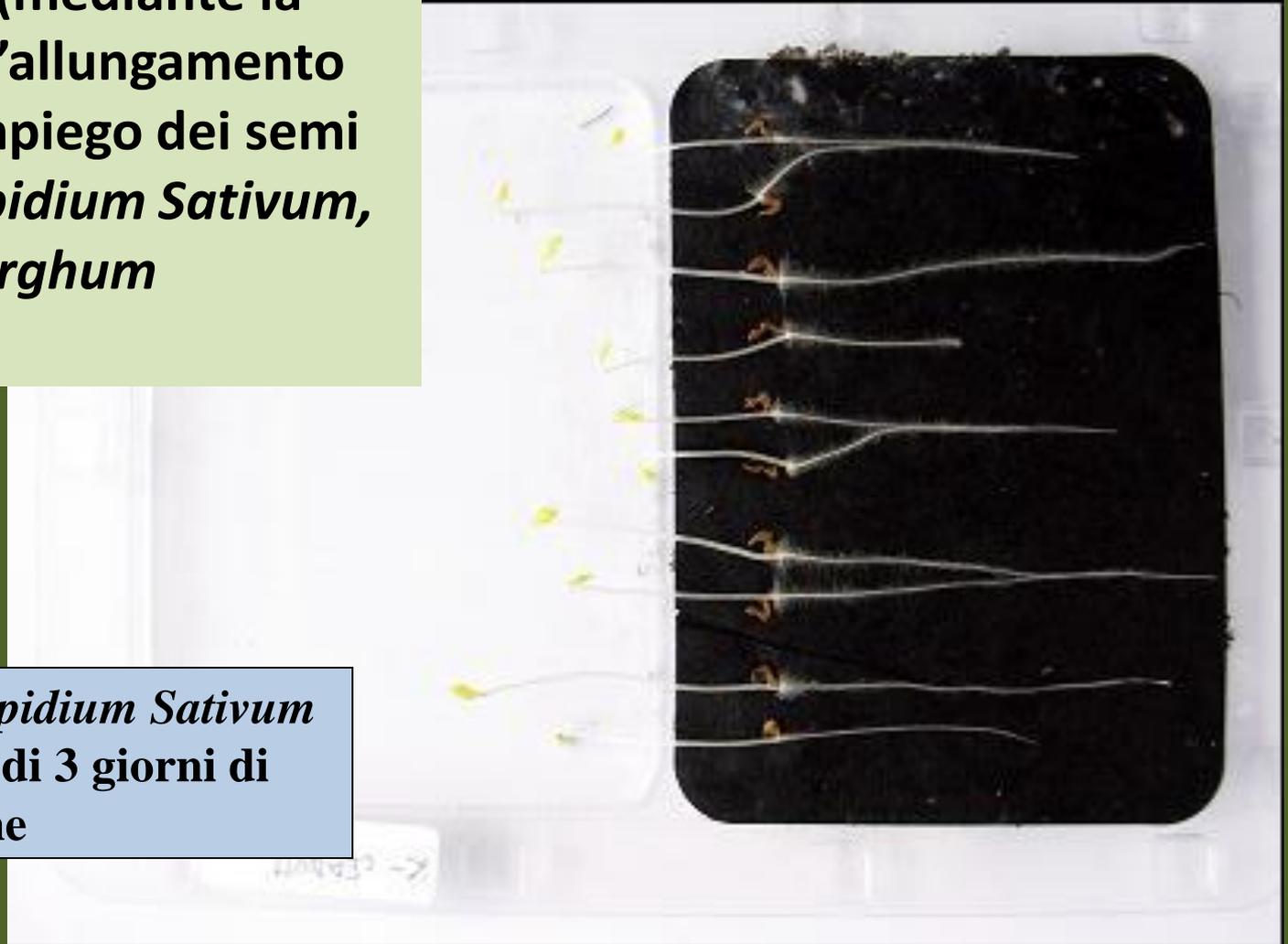
I RISULTATI

A parte la *discussione* sui metodi per l'estrazione e la determinazione del cromo (III e VI), i risultati ottenuti su un congruo numero di campioni (fango, pellicino , prodotto finito), coi metodi attuali anche più avanzati (in collaborazione col laboratorio dell'ARPA di Udine – specializzato nel settore) hanno prodotto, in termini di concentrazione di cromo esavalente, **valori non superiori a 0,5 mg/kg.**

I TEST DI TOSSICITÀ

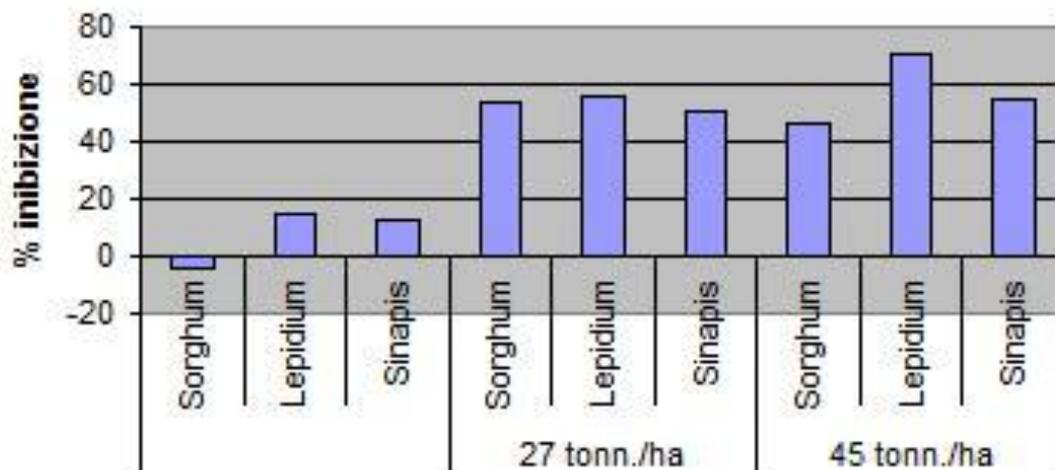
Test di tossicità (mediante la valutazione dell'allungamento radicale con l'impiego dei semi di tre piante *Lepidium Sativum*, *Sinapis Alba*, *Sorghum Saccharatum*).

Semi di *Lepidium Sativum*
al termine di 3 giorni di
incubazione

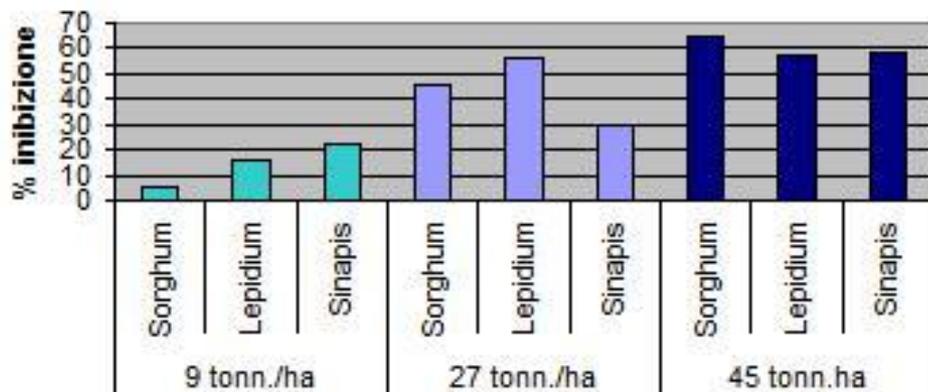


I RISULTATI

% inibizione allungamento radicale
2698



% inibizione allungamento radicale
2702



I RISULTATI

- tutti i campioni analizzati non hanno mostrato effetti significativi sulla inibizione della germinazione *in vitro* dei semi testati appartenenti a tre piante diverse
- per quanto riguarda l'allungamento radicale *in vitro*, non è stata osservata una differenza statisticamente significativa rispetto ai controlli alla dose corrispondente a 9 t/ha
- solo con dosi maggiori di 9 t/ha, corrispondenti rispettivamente a 27 t/ha e 45 t/ha, hanno evidenziato una marcata inibizione dell'allungamento radicale

Grazie !!!