

# CAMERA DEI DEPUTATI N. 2928

## PROPOSTA DI LEGGE

d'iniziativa del deputato GIOVINE

Norme per la biodegradabilità delle sostanze tensioattive

*Presentata il 20 dicembre 1996*

ONOREVOLI COLLEGHI! — Il problema della biodegradabilità dei detersivi è all'origine del pesante inquinamento fluviale e marittimo in Italia. La presente proposta di legge intende garantire l'effettiva biodegradabilità delle sostanze tensioattive.

Si definiscono comunemente agenti tensioattivi i composti le cui soluzioni acquose diluite bagnano prontamente le superfici, penetrano nei materiali grassi rimuovendoli, disperdono le particelle solide, emulsionano olii e grassi e producono schiume se sottoposti ad agitazione o sbattimento. I tensioattivi si dividono principalmente in tre categorie: gli anionici, i cationici e i non ionici. Le prime due classi sono strutturalmente costituite da un gruppo idrofilo ionizzabile e da una catena alifatica o aromatica lipofila; la terza classe è costituita da molecole organiche con la parte idrofila costituita da uno o più ossidrili oppure da un numero variabile di gruppi

ossialchilici che posti in soluzione non danno ioni.

I detersivi devono essere efficaci ma non « inquinare » ovvero non alterare le caratteristiche ambientali quando verranno scaricati e, presumibilmente, arriveranno ad un impianto di depurazione di tipo biologico dove saranno degradati e resi innocui.

In realtà, il concetto di biodegradabilità risulta essere alquanto labile ed impreciso sia a livello nazionale sia a livello dell'Unione europea (UE).

La normativa comunitaria ha predisposto un metodo OCSE (*Confirmatory test*) che prevede di calcolare la biodegradabilità dei prodotti testati in ventotto giorni e mezzo, a mezzo di « fango attivo » da acclimatare durante la prova. Perplesità circa questo metodo sono già state espresse in documenti ufficiali dell'Unione europea.

Ricorderò che, poiché i tempi di trattamento dei reflui negli impianti di depu-

razione biologici sono dell'ordine delle ore, la biodegradabilità dei detersivi deve avere come riferimento quella grandezza di tempo e non i giorni del citato metodo OCSE.

Sin dal 1989 un gruppo di ricercatori sensibili all'argomento lavorò per mettere a punto una metodica avente come obiettivo di determinare in tempi brevi la biodegradabilità (biodegradabilità veloce) dei tensioattivi.

È evidente il vantaggio di poter determinare se una biodegradabilità dell'80 per cento, ad esempio, viene conseguita dopo otto ore o dopo otto giorni.

Durante il convegno internazionale di Lucerna sulla detergenza del giugno 1990, la ricerca fu oggetto di notevole interesse da parte degli addetti ai lavori, dimostrando la precisione e l'affidabilità raggiunta da questo metodo successivamente pubblicato su una rivista tecnica del settore.

In pratica, del problema della biodegradabilità dei detersivi si è iniziato a discutere dal lontano marzo 1971. Oggi, dopo circa ventisei anni, il problema risulta ancora insoluto o risolto parzialmente. Si elencano e si illustrano brevemente le varie leggi, decreti ministeriali, direttive della Comunità europea, che si sono susseguiti su tale tema in questo periodo:

1) legge 3 marzo 1971, n. 125, abrogata dall'articolo 10 della legge 26 aprile 1983, n. 136, sulla biodegradabilità dei detersivi sintetici. Articolo 1: « Ai fini della protezione delle acque superficiali e sotterranee degli inquinamenti derivanti dall'uso dei detersivi, i detersivi contenuti nei prodotti destinati al lavaggio e pulizia ed i detersivi sintetici come tali debbono essere biodegradabili in misura di almeno l'80 per cento » (i metodi di analisi per tale determinazione non sono trattati);

2) direttiva 73/404/CEE del Consiglio, del 22 novembre 1973, sul divieto di immissione in commercio ed impiego dei detersivi quando la biodegradabilità dei tensioattivi in essi contenuti sia inferiore al 90 per cento ciascuna delle seguenti categorie: anionici, non ionici, cationici e anfotili;

3) direttiva 73/405/CEE del Consiglio, del 22 novembre 1973, sulla modalità di analisi dei tensioattivi anionici. In questo caso la biodegradabilità dovrà essere almeno dell'80 per cento, in contrasto con quanto stabilito dall'articolo 2 della direttiva 73/404/CEE che prevedeva la biodegradabilità non inferiore al 90 per cento;

4) decreto del Presidente della Repubblica 12 gennaio 1974, n. 238, abrogato e sostituito dal decreto del Presidente della Repubblica 5 aprile 1989, n. 250, con il quale vengono definite le terminologie, le modalità dei prelievi e dei campioni e l'utilizzazione degli stessi senza però accennare ancora ai metodi di analisi;

5) decreto ministeriale 19 luglio 1974, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 236 del 10 settembre 1974, e abrogato dall'articolo unico del decreto ministeriale 25 giugno 1992, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 168 del 18 luglio 1992, che definisce il metodo di analisi solo però per tensioattivi anionici;

6) decreto del Presidente della Repubblica 26 novembre 1976, n. 974, di esecuzione di massima dell'accordo europeo sulla biodegradabilità dei detersivi destinati al lavaggio e alla pulizia;

7) direttiva 82/242/CEE del Consiglio, del 31 marzo 1982 che modifica la citata direttiva 73/404/CEE. In ordine ai metodi di analisi della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici, l'articolo 5 ha inserito nella precedente direttiva un articolo 2-bis, che stabilisce:

a) la deroga sulla biodegradabilità fino al 31 marzo 1986, sull'uso dei condensati di ossido di etilene e propilene su alcoli alchilferolo, polioli, acidi grassi, amidi e ammine anche se non conformi ai requisiti minimi di biodegradabilità;

b) la non applicabilità delle regole di biodegradabilità sugli eteri di alchile e alchilarilpoliglicoli bloccati terminalmente ai detersivi impiegati per il lavaggio nell'industria alimentare, di bibite e di trattamento superficiale dei metalli;

8) legge 26 aprile 1983, n. 136, che stabilisce la biodegradabilità al 90 per cento dei tensioattivi anionici, non ionici cationici e anfoliti contenuti nei detergenti sintetici; la limitazione d'impiego, la fabbricazione e le eventuali ammende;

9) direttiva 86/94/CEE del Consiglio, del 10 marzo 1986, che stabilisce una nuova deroga, dal 31 marzo 1986 al 31 dicembre 1989, per alcuni tipi di tensioattivi non ionici di cui alla citata direttiva 73/404/CEE, articolo 2-bis;

10) circolare del Ministro della sanità n. 34 del 12 dicembre 1989, che stabilisce che non sono soggetti alle leggi sulla biodegradabilità i detergenti non destinati a concorrere allo sviluppo del potere detergente e contenenti come elemento essenziale i tensioattivi. Non sono quindi soggetti alle disposizioni sopra richiamate quei prodotti che, pur contenendo tensioattivi, sono destinati a scopo diverso dalla detergenza;

11) decreto legislativo 27 gennaio 1992, n. 98, di attuazione delle direttive 73/405/CEE, 82/242/CEE e 82/243/CEE. Vieta la produzione, la vendita e la produzione sul territorio dello Stato di detersivi con biodegradabilità media dei tensioattivi in essi contenuti inferiore al 90 per cento per la categoria cationici e anfoliti e all'80 per cento per la categoria anionici e non ionici;

12) decreto del Ministro della sanità 25 giugno 1992, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 168 del 18 luglio 1992, che, tenuto conto delle leggi precedenti e delle direttive CEE, stabilisce che la percentuale di biodegradabilità per ogni tipo di tensioattivo non deve in nessun modo essere inferiore al 90 per cento per i tensioattivi anionici e non ionici. Vengono nuovamente ribaditi i metodi di analisi per i tensioattivi anionici e non ionici.

Come si può constatare dalla citata normativa in materia, il problema della biodegradabilità, non solo è trattato in modo confuso e mal articolato, ma anche

contraddittorio ed incompleto. Le disposizioni legislative restringono la biodegradabilità solo al settore dei detergenti ad uso domestico, settore nel quale i tensioattivi che ne determinano la biodegradabilità sono contenuti in quantità minima nei confronti degli altri componenti che non sono soggetti a tale legge.

La legge sulla biodegradabilità dei detersivi deve quindi essere trasformata in legge sulla biodegradabilità dei tensioattivi, che sono i veri ed unici componenti determinanti della biodegradabilità.

Dalle vigenti leggi in materia si può constatare come dalla prima legge 3 marzo 1971, n. 125, nella quale si tratta l'argomento, ci sono voluti tre anni sino al decreto ministeriale 19 luglio 1974, per stabilire il metodo di analisi, peraltro solo per i tensioattivi anionici, mentre per i tensioattivi non ionici i metodi di analisi sono stabiliti solo dal decreto ministeriale 25 giugno 1992, ben undici anni dopo l'emanazione della legge n. 125 del 1971. Inoltre la legge sulla biodegradabilità è stata attuata solo parzialmente in quanto a tutt'oggi è sempre stato usato il *Confirmatory test* giudicato assolutamente non adeguato e permissivo da parte degli specialisti.

Pertanto si reputa opportuno colmare tali carenze con la presentazione di una proposta di legge comprendente un allegato dove viene descritto un nuovo metodo in grado di calcolare in modo semplice, efficace ed affidabile la reale biodegradabilità dei detergenti (biodegradabilità veloce).

La metodica riportata permette, dopo una serie di semplici prove in *batch* effettuate in laboratorio su « fango attivo », mediante una semplice elaborazione matematica, di fornire in tempi brevi previsioni di demolizione dei detergenti. Il modello matematico permette inoltre di prevedere, data la concentrazione finale ammissibile (come da tabelle di legge), la concentrazione iniziale massima che può essere ammessa nei reflui, valutando, tra l'altro, la possibilità reale di trattamento demolitivo biologico effettuato dall'impianto di depurazione che riceverà lo scarico.

## PROPOSTA DI LEGGE

## ART. 1.

1. Ai fini della protezione delle acque superficiali e sotterranee dall'inquinamento di tensioattivi, i tensioattivi anionici, non ionici, cationici e anfotici, unici componenti che determinano la biodegradabilità dei prodotti che li contengono, devono avere una « biodegradabilità veloce », misurata secondo il metodo descritto nell'Allegato 1, annesso alla presente legge, non inferiore al 70 per cento come tensioattività (calcolata come BiAS o come MBAS) e non inferiore al 60 per cento come COD (*Chemical oxigen demand*) in dodici ore e non inferiore all'80 per cento come tensioattività (calcolata come BiAS o come MBAS) e non inferiore al 70 per cento come COD (*Chemical oxigen demand*) in ventiquattro ore.

## ART. 2.

1. A decorrere dal 1° gennaio 1998 non devono essere fabbricati, importati e commercializzati i tensioattivi anionici, non ionici, cationici e anfotici, nonché i prodotti che li contengono, aventi valori di biodegradabilità veloce inferiori a quelli fissati nell'articolo 1.

2. I contravventori della disposizione di cui al comma 1 sono puniti con l'arresto da uno a tre anni e con il pagamento di un'ammenda da lire 5 milioni a lire 20 milioni.

3. I contravventori sono tenuti altresì al pagamento di una somma di denaro pari al costo complessivo dell'intervento di bonifica diretta che la quantità di prodotti, non rispondenti alle disposizioni della presente legge, fabbricati, importati e commercializzati annualmente hanno reso necessario per l'inquinamento da essi causato nel territorio e nelle acque di superficie e sotterranee.

## ART. 3.

1. I prodotti con contenuto di tensioattivi, all'atto della commercializzazione, devono riportare sul confezionamento un'etichetta che indichi a caratteri leggibili ed indelebili gli estremi idonei all'individuazione del produttore e dell'importatore, nonchè la percentuale di biodegradabilità e la categoria dei tensioattivi contenuti nel prodotto stesso.

## ART. 4.

1. La presente legge entra in vigore dopo sei mesi dal giorno della sua pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale*.

## ALLEGATO 1

(articolo 1)

DESCRIZIONE E PROCEDURA DEL *TEST**1. Fase di preparazione*

1.1. Attrezzature: normale attrezzatura da laboratorio, in particolare sono necessari:

vasche in pvc o pet del volume di 20 litri, con rapporto altezza/larghezza almeno pari a 3/1;

dispositivo di aerazione completo di tubi e diffusori;

centrifuga a 4000 giri;

stufa;

muffola-essiccatore;

elettrodo per la misura del pH e della concentrazione di ossigeno disciolto;

mariotte 300 ml per la determinazione del OUR;

attrezzatura per la determinazione del COD;

attrezzatura per la determinazione dei tensioattivi non ionici (metodo Tetrakis) e anionici (metodo al blu di metilene);

spettrofotometro, cuvette, filtri necessari alla lettura dei suddetti parametri;

programma statistico per il calcolo della regressione semplice.

*1. 2. Preparazione delle soluzioni delle sostanze test.*

Si raccomanda, per quanto possibile, di preparare madri concentrate, al fine di aggiungere il minimo volume possibile nel contenitore del *test*.

Si raccomanda di utilizzare soluzioni preparate di fresco.

---

N.B. — Se i fanghi attivi utilizzati nella sperimentazione provengono da un impianto che tratta liquami contenenti essi stessi tensioattivi, si potranno considerare già acclimatati.

Se si ha a disposizione un fango non acclimatato al substrato di cui si vuole determinare la degradabilità, sarà necessario prevedere un opportuno periodo di acclimatazione.

## 2. Le concentrazioni di tensioattivo da utilizzare nel test.

Il calcolo delle concentrazioni da utilizzare nel *test* viene effettuato in base alla scheda descrittiva del prodotto (obbligatoria per legge).

Su una soluzione a concentrazione nota si determinano il COD e i tensioattivi.

Controllare il pH della soluzione, e regolare, nel caso, in modo di rientrare nel *range* 7,0-8,0 (utilizzare acido cloridrico 0,1N o NaOH 0,1N).

Prevedere almeno cinque concentrazioni di prodotto, in modo da avere i seguenti F/M nelle vasche di sperimentazione:

0,05; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8.

La diluizione necessaria dipende dal contenuto in MLVSS dei fanghi.

La condizione ottimale è 5 litri di fango + 5 litri di acqua in uscita dal sedimentatore primario.

## 3. Procedimento del test.

In sei delle sette vasche preparare 5 litri di fango acclimatato più cinque litri di acqua chiarificata (sedimentazione primari). Nella settima vasca introdurre 5 litri di fango non acclimatato e cinque litri di acqua chiarificata.

Quest'ultimo campione sarà detto non « acclimatato ». In cinque delle sei restanti vasche introdurre l'aliquota di prodotto necessaria al raggiungimento del voluto F/M. Il sesto campione verrà detto « fango acclimatato ».

Iniziare l'aerazione; dopo 5', sufficienti a mescolare la miscela di fango e prodotto, effettuare il primo campionamento (100 cc ogni vasca). I campioni verranno centrifugati a 4000 giri per 5'.

I campioni verranno prelevati ogni due ore per otto ore e alle 24 ore successive l'inizio della sperimentazione.

Dopo due ore dall'inizio del *test* effettuare su ogni vasca la determinazione del contenuto di MLSS e di MLVSS.

## 4. Elaborazione dei risultati.

Data la relazione

$$\frac{S_o (S_o - S_e)}{X_v * t} = k S_e + z \quad (1)$$

dove

$S_o$  = concentrazione di substrato in ingresso

$S_e$  = concentrazione di substrato in uscita

$X_v$  = concentrazione della sostanza organica in vasca

K = costante di velocità; poiché dipende dalla temperatura, bisogna operare a temperatura costante  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

z = intercetta sull'asse x

t = tempo.

Ponendo Se uguale a x e  $S_0(S_0 - S_e)/(Xv \cdot t)$  uguale a Y, con semplice calcolo statistico di correlazione, si possono ricavare i valori di k e di z (intercetta sull'asse x).

Poiché si è ora a conoscenza delle costanti della retta, si può utilizzare la (1), dati i tempi di ritenzione, la biomassa e la concentrazione in ingresso all'impianto, per calcolare la concentrazione in uscita.

Si consiglia, per la determinazione della degradabilità percentuale del prodotto, di mantenere costanti i valori di biomassa e tempo di ritenzione e concentrazione in ingresso.

In tal modo i risultati ottenuti saranno confrontabili, senza bisogno di ulteriori calcoli.

## 5. Definizioni.

### 5.1. COD (*Chemical oxygen demand*).

Il parametro COD è usato come misura dell'equivalente in ossigeno del contenuto di materiale organico di un campione passibile di ossidazione se trattato con un forte ossidante chimico.

Per campioni provenienti da una fonte specifica, il COD può essere empiricamente correlato al BOD, al carbonio organico o al materiale organico.

Tale parametro è un valido indicatore del grado complessivo di inquinamento delle acque ed è utile seguirne l'andamento nel tempo per determinare l'efficacia di un trattamento di depurazione.

Unità di misura: mg COD/l.

### 5.2. BOD (*Biochemical oxygen demand*).

La determinazione della richiesta biochimica di ossigeno è un *test* empirico in cui si utilizzano procedure standardizzate di laboratorio per determinare la richiesta di ossigeno di acque di scarico, effluenti e acque inquinate.

Il *test* misura l'ossigeno richiesto per la degradazione biochimica di materiale organico e l'ossigeno utilizzato per materiali inorganici quali solfiti e ferro ferroso (II).

Questo metodo determina anche l'ossigeno utilizzato per ossidare le forme ridotte dell'azoto, a meno di prevenire la loro ossidazione mediante un inibitore (2-cloro-6 (triclorometil) piridina).

Il metodo consiste nella misurazione o titolazione dell'ossigeno disciolto in un campione prima e dopo un periodo di incubazione (5 giorni).



Il campione viene posto in una bottiglia completamente riempita (senza far gorgogliare l'aria per non creare bolle), sigillato e tenuto al buio a 20°. Unità di misura: mgO<sub>2</sub>/I.

### 5.3. OUR (*Oxygen uptake rate*).

Questo *test* è usato per determinare il gradiente di consumo di ossigeno in un campione di sospensione biologica quale è un fango attivo. È un metodo utile negli studi di laboratorio e degli impianti pilota, così come negli impianti di trattamento su scala reale.

Quando viene usato come *routine* nel controllo di un impianto, spesso è indicativo delle variazioni delle condizioni operative dell'impianto stesso. È inoltre un ottimo parametro per la valutazione dell'attività metabolica degli organismi che costituiscono la popolazione dei fanghi attivi. Inoltre è dipendente dalla temperatura. A tale scopo si fa sempre riferimento a 20°, normalizzando a tale valore i risultati ottenuti in condizioni diverse da quelle *standard*.

È più corretto inoltre considerare l'OUR specifico, il rapporto cioè tra OUR e biomassa presente in sospensione nel fango.

Unità di misura: mg O<sub>2</sub>/I \* gMLSS \* h.

### 5.4. MLSS (*Mixed liquor suspended solids*).

È la determinazione dei solidi sospesi contenuti per I nel liquame di una vasca di ossidazione. Si tratta di un misto di sostanza organica (il fango attivo vero e proprio) e di sostanze inerti quali sabbie fini e sostanze inorganiche in genere.

Il MLSS viene determinato filtrando una quantità nota di liquame su filtro di carta anidro (fatto seccare a 105°C per 20', raffreddato e pesato). Il filtro con il sospeso viene posto in stufa a 105°C per un'ora, fatto raffreddare in essiccatore apposito, quindi pesato, sottratto della tara e il netto ottenuto viene rapportato a litro. Unità di misura: g MLSS/I.

### 5.5. MLVSS (*Mixed liquor volatile suspended solids*).

È la determinazione del contenuto di sostanza organica del MLSS.

Si ottiene per calcinazione in muffola a 550°C di filtro e filtrato posto in capsula di porcellana tarata; tale parametro dà una stima reale della percentuale di biomassa attiva presente nel fango attivo.

Unità di misura: g MLVSS/I.

### 5.6. F/M (*Food/Mass*).

È il rapporto tra concentrazione di substrato degradabile e biomassa presente per unità di volume e di tempo in un impianto. Si calcola l'apporto di COD (cioè il cibo disponibile) rispetto alla biomassa (MLVSS) presente nel liquame della vasca di ossidazione.

Unità di misura: Kg BOD \* m<sup>3</sup> \* 24h/m<sup>3</sup> \* h \* kgMLSS.

5.7 BIAS (*Bismute active substances*).

Sostanze tensioattive reattive al bismuto.

Con la metodica proposta (vedi metodiche standard IRSA), viene determinato il contenuto in tensioattivi non ionici.

Unità di misura: mg BiAS/litro.

5.8 MBAS (*Metilen blue active substances*).

Sostanze tensioattive reattive al blu di metilene.

Con la metodica proposta (vedi metodiche IRSA), viene determinato il contenuto in tensioattivi anionici.

Unità di misura: mg MBAS/l.

PAGINA BIANCA

