

Allegato 1

Metodi analitici utilizzabili ai fini della classificazione del rifiuto

Abbreviazioni

COV	Composti organici volatili
FID	Rivelatore a ionizzazione di fiamma
GC	Gascromatografia
GC/MS	Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa
HPLC	Cromatografia liquida ad alta prestazione
IPA	Idrocarburi policiclici aromatici
PID	Rivelatore a fotoionizzazione
PLE	<i>Pressurized liquid extraction</i>

Ai fini della classificazione di cui al presente parere, le sostanze e classi di sostanze da determinare nel rifiuto sono le seguenti:

- gli idrocarburi alifatici da C5 a C8;
- tre idrocarburi aromatici con C9-C10 (cumene, dipentene e naftalene);
- un set di nove IPA;
- gli idrocarburi con C>10.

Di seguito si indicano i metodi che possono essere impiegati per la loro determinazione.

A) Determinazione degli idrocarburi alifatici da C5 a C8 e degli idrocarburi aromatici C9-C10

Campionamento e preparazione del campione

Si può fare riferimento al metodo ASTM D 4547-06 [1] o al metodo MADEP [2].

Il metodo ASTM è applicabile ai COV con punto di ebollizione <200 °C. Il metodo MADEP consente di determinare gli idrocarburi volatili con punto di ebollizione approssimativamente compreso tra 36 °C e 220 °C: in particolare, quelli alifatici fino al C12 e quelli aromatici fino al C10.

Il campionamento viene effettuato con l'apparecchiatura (carotatore o altro) che si ritiene più opportuna a seconda del tipo di materiale di cui è costituito il rifiuto. I COV vengono estratti dal campione di rifiuto con metanolo, mediante agitazione o sonicazione. Una aliquota dell'estratto viene aggiunta ad acqua reagente per essere analizzata in GC con il sistema Purge-and-Trap.

Dosaggio degli analiti

Può essere utilizzato il metodo MADEP [2]. Questo prevede l'impiego della GC con i due rivelatori PID e FID posti in serie, ed eventualmente della GC/MS.

(a) idrocarburi alifatici C5-C8

Vengono definiti come idrocarburi alifatici C5-C8 tutti gli idrocarburi alifatici che eluiscono nella finestra temporale che va da 0,1 min prima del tempo di ritenzione del *n*-pentano a 0,1 min prima del tempo di ritenzione del *n*-nonano.

La quantificazione deve essere fatta con il FID, integrando l'intera area tra queste due sostanze a partire dalla linea di base (cioè, l'area include l'eventuale "gobba" non risolta).

La quantificazione viene effettuata impiegando come standard esterno una miscela tri-componente (*n*-pentano, 2-metilpentano e 2,2,4-trimetilpentano) di cui si calcola la

risposta cumulativa. La concentrazione di idrocarburi nel campione così calcolata comprende gli eventuali idrocarburi aromatici eluenti entro la suddetta finestra temporale. Pertanto, ove rilevante ai fini della classificazione, le concentrazioni di tali idrocarburi aromatici vengono determinate con il PID e sottratte dalla concentrazione cumulativa degli idrocarburi. In mancanza di tale sottrazione, la concentrazione cumulativa degli idrocarburi alifatici C5-C8 viene riportata come "concentrazione non aggiustata".

(b) idrocarburi aromatici C9-C10

I composti da determinare sono: cumene (o isopropilbenzene), dipentene e naftalene. Essi sono determinabili individualmente con il PID. Come standard esterni vengono usati i pertinenti composti puri.

L'integrazione dell'area relativa ad ogni picco viene fatta in linea di principio con il metodo "valle-valle", eventualmente modificato a giudizio dell'analista. In ogni caso l'eventuale "gobba" di cui alla sezione precedente (a) non deve essere inclusa nell'integrazione dei singoli picchi.

Ove rilevante ai fini della classificazione, se l'analista ritiene che la risposta gascromatografica con il PID possa essere sovrastimata per la presenza di interferenti, l'analisi va ripetuta – a fini di conferma del risultato - mediante GC/MS o altro metodo idoneo.

B) Determinazione degli IPA

I nove IPA da determinare sono quelli contrassegnati con frasi di rischio R per l'ambiente:

Benzo[a]antracene
Benzo[b]fluorantene (o benzo[e]acefenantrilene)
Benzo[j]fluorantene
Benzo[k]fluorantene
Banzo[a]pirene
Benzo[e]pirene
Crisene
Dibenzo[a,h]antracene
Naftalene

Come metodo di riferimento può essere usato quello descritto nella Norma europea UNI EN 15527 [3]. Tale metodo si basa su: estrazione con solvente degli IPA dal campione (mediante una delle seguenti tecniche: agitazione, sonicazione, Soxhlet, o PLE); eventuale purificazione dell'estratto mediante cromatografia su colonna di allumina o di gel di silice; analisi mediante GC/MS.

Le matrici costituite da rifiuti possono contenere elevate quantità di contaminanti. Per questo motivo, l'analisi mediante GC/MS sembra essere più idonea rispetto a quella mediante HPLC (UNI EN 15527, *Introduction*). Volendo tuttavia impiegare un metodo con analisi in HPLC, si può fare riferimento al metodo US EPA 8310 [4], il quale fa a sua volta riferimento ad altri metodi per la preparazione del campione, tutti disponibili *online*: estrazione in Soxhlet (metodo US EPA 3540C) o in ultrasuoni (US EPA 3550C), eventuale purificazione dell'estratto per cromatografia su gel di silice sia con le colonne standard che con le cartucce SPE (US EPA 3630C).

Nota 1. Con le colonne gascromatografiche convenzionali non è possibile separare i tre benzofluoranteni isomeri (b, j, k). Ai fini della classificazione di cui al presente parere, la concentrazione dei tre benzofluoranteni può essere determinata cumulativamente.

Nota 2. Con le colonne gascromatografiche convenzionali non è possibile separare il dibenzo[*a,h*]antracene (DBahA) dal suo isomero dibenzo[*a,c*]antracene (DBacA). Qualora la concentrazione del DBahA fosse determinante per la classificazione del rifiuto, è possibile risalire alla concentrazione del DBahA con uno dei due seguenti metodi:
(a) usare una colonna 5%-fenil, policarborano-silossano (HT5 o equivalente, 30 m) che separa parzialmente i due isomeri e consente di stimarne le concentrazioni relative;
(b) usare una colonna 50%-fenil, metilpolisilossano (60 m) con cui si separa il DBacA da un picco costituito da DBahA+indeno[1,2,3-*cd*]pirene; la concentrazione del DBacA così calcolata viene poi sottratta dalla somma DBahA+DBacA precedentemente ottenuta con la colonna convenzionale.

C) Determinazione degli idrocarburi con C>10

Ai fini del presente parere, e in accordo con quanto deciso dal Gruppo di lavoro "Idrocarburi" costituito presso l'ISPRA [5], si definiscono idrocarburi con C>10 l'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione, vengono rivelati in GC/FID in una finestra temporale che va dal tempo di ritenzione del *n*-decano a quello del *n*-tetracontano (esclusi).

Il metodo analitico è riportato nella Norma europea UNI EN 14039 [6].

Come per gli idrocarburi alifatici C5-C8, la quantificazione viene fatta integrando l'intera area tra queste due sostanze, a partire dalla linea di base (cioè, l'area include la "gobba" non risolta).

Come standard esterno viene usata una miscela costituita da due differenti tipi di olio minerale, ad es. un gasolio e un olio lubrificante, entrambi privi di additivi.

Riferimenti bibliografici

- [1] ASTM D 4547-06. Standard Guide for Sampling Waste and Soils for Volatile Organic Compounds. ASTM International, 2006.
- [2] MADEP (Massachusetts Department of Environmental Protection). Method for the determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons (VPH). May 2004, Revision 1.1. Disponibile online: <http://www.mass.gov/dep/cleanup/laws/vph0504.pdf>.
- [3] Norma europea UNI EN 15527. Caratterizzazione dei rifiuti – Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nei rifiuti mediante gascromatografia con rivelazione a spettrometria di massa (GC/MS). UNI, Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, novembre 2008.
- [4] US EPA. Method 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Volume 1B. US Environmental Protection Agency, Washington, September 1986.
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8310.pdf>
- [5] Balzamo S., Belli M., Calabretta E., de Zorzi P., Potalivo M. La determinazione degli idrocarburi nelle matrici ambientali. *Giornale degli Igienisti Industriali*, 33 (4), 396-412, 2008.
- [6] Norma europea UNI EN 14039. Caratterizzazione dei rifiuti – Determinazione del contenuto di idrocarburi nell'intervallo compreso tra C₁₀ e C₄₀ mediante gascromatografia. UNI, Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, gennaio 2005.

ALLEGATO II

Parte A

Procedura di valutazione dei pericoli per l'ambiente.

a) Ambiente acquatico

Metodo convenzionale per la valutazione dei pericoli per l'ambiente acquatico.

Il metodo convenzionale per la valutazione dei pericoli per l'ambiente acquatico tiene conto di tutti i rischi che un preparato può presentare per questo ambiente secondo le specifiche seguenti:

I preparati seguenti sono classificati pericolosi per l'ambiente:

1. e sono contrassegnati con il simbolo «N», l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e le frasi di rischio R50 e R53 (R50-53):

1.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 in una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione:

1.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 1.1. lettera a) o lettera b) se:

$$\sum [(P_{NR50-53} / L_{NR50-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$L_{NR50-53}$ = è il limite R50-53 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, espresso in percentuale in peso;

2. e sono contrassegnati con il simbolo «N», l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e le frasi di rischio R51 e R53 (R51-R53) a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi del punto 1:

2.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 o R51-53 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione:

2.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 o R51-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 2.1. lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma [(P_{NR50-53} / L_{NR51-53}) + (P_{NR51-53} / L_{NR51-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

$L_{NR51-53}$ = è il limite R51-53 rispettivo fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53 o R51-53, espresso in percentuale in peso;

3. e sono contrassegnati con le frasi di rischio R52 e R53 (R52-R53), a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi dei punti 1 o 2:

3.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 o R51-53 o R52-53 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

3.2. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53, R51-53 o R52-53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 3.1. lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma [(P_{NR50-53} / L_{R52-53}) + (P_{NR51-53} / L_{R52-53}) + (P_{NR52-53} / L_{R52-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

P_{R52-53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R52-53, presente nel preparato.

L_{R52-53} = è il limite R52-53 rispettivo, fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53 o R51-53 o R52-53, espresso in percentuale in peso;

4. e contrassegnati con il simbolo «N» l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e la frase di rischio R50, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi del punto 1;

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 1) se la o le sostanze non figurano nell'allegato II del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione.

3.2. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R00-03, R01-03 o R02-03 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 3.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma [(P_{NR50-53} / L_{R50-53}) + (P_{NR51-53} / L_{R51-53}) + (P_{NR52-53} / L_{R52-53})] \geq 1$$

dove:

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

$P_{NR52-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R52-53, presente nel preparato.

L_{R50-53} = è il limite R50-53 rispettivo, fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R00-03 o R01-03 o R02-03, espresso in percentuale in peso;

4. e contrassegnati con il simbolo «N» l'indicazione di pericolo «pericoloso per l'ambiente» e la frase di rischio R50, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi del punto 1:

4.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R50 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 2) se la o le sostanze non figurano nell'allegato II del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

4.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R50 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 4.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma (P_{NR50} / L_{NR50}) \geq 1$$

dove:

P_{NR50} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50, presente nel preparato.

L_{NR50} = è il limite R50 rispettivo fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50, espresso in percentuale in peso.

4.3. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R50 che non rispondono ai criteri di cui al punto 4.1 o 4.2 e contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53 per le quali:

$$\Sigma [(P_{NR50} / L_{NR50}) + (P_{NR50-53} / L_{NR50})] \geq 1$$

dove:

P_{NR50} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50, presente nel preparato.

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50-53, presente nel preparato.

L_{NR50} = è il limite R50 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R50 o R50-53, espresso in percentuale in peso;

5. e sono contrassegnati con la frase di rischio R52, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi dei punti 1, 2, 3 o 4;

5.1 i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R52 in una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 3) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

5.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R52 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 5.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma (P_{R52} / L_{R52}) \geq 1$$

dove:

P_{R52} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R52, presente nel preparato.

L_{R52} = è il limite R52 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R52, espresso in percentuale in peso;

6. e sono contrassegnati con la frase di rischio R53, a meno che il preparato non sia già classificato ai sensi dei punti 1, 2 o 3;

6.1. i preparati contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R53 per una concentrazione singola, pari o superiore:

a) a quella fissata nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, per la o le sostanze considerate.

b) oppure a quella fissata alla parte B del presente allegato (tabella 4) se la o le sostanze non figurano nell'allegato III del *D.M. 11 aprile 2001* del Ministro della sanità e successivi aggiornamenti, oppure vi figurano senza limiti di concentrazione;

6.2. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R53 in una concentrazione singola inferiore ai limiti fissati al punto 6.1., lettera a) o lettera b) se:

$$\Sigma (P_{R53} / L_{R53}) \geq 1$$

dove:

P_{R53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R53, presente nel preparato.

L_{R53} = è il limite R53 fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R53, espresso in percentuale in peso.

6.3. i preparati contenenti più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con la frase R53 non rispondenti ai criteri di cui al punto 6.2 e contenenti una o più sostanze classificate pericolose per l'ambiente e contrassegnate con le frasi R50-53, R51-53 o R52-53 per le quali:

$$\Sigma [(P_{R53} / L_{R53}) + (P_{NR50-53} / L_{R53}) + (P_{NR51-53} / L_{R53}) + (P_{R52-53} / L_{R53})] \geq 1$$

dove:

P_{R53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con la frase R53, presente nel preparato.

$P_{NR50-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R50-53, presente nel preparato.

$P_{NR51-53}$ = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R51-53, presente nel preparato.

P_{R52-53} = è la percentuale in peso di ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R52-53, presente nel preparato.

L_{R53} = è il limite R53 rispettivo fissato per ciascuna sostanza pericolosa per l'ambiente e contrassegnata con le frasi R53 o R50-53 o R51-53 o R52-53, espresso in percentuale in peso.