

I GEORGOFILI

Quaderni
2013 -VIII
Sezione Centro Ovest



I CONCIMI DERIVANTI
DAL RECUPERO DEI RESIDUI
DI LAVORAZIONE DEL CUOIO
E DELLE PELLI CONCIATE

ROMA 11 giugno 2013



Felici Editore

I GEORGOFILI

Quaderni
2013 - VIII
Sezione Centro Ovest



I CONCIMI DERIVANTI
DAL RECUPERO DEI RESIDUI
DI LAVORAZIONE DEL CUIOIO
E DELLE PELLI CONCIATE

ROMA, 11 GIUGNO 2013



Felici Editore

A cura di: Filiberto Loreti

Copyright © 2013
Accademia dei Georgofili
Firenze
<http://www.georgofili.it>
Proprietà letteraria riservata

Supplemento a "I Georgofili. Atti dell'Accademia dei Georgofili"
Anno 2013 - Serie VIII - Vol. 10 (189° dall'inizio)
Direttore responsabile Paolo Nanni

© 2013 - Felici Editore Srl

Responsabile editoriale
Fabrizio Felici

Felici Editore
via Carducci 60 - 56017 Ghezzano (PI)
tel. 050 878159 - fax 050 87555897
www.feliceditore.it

Fotocopie per uso personale del lettore possono essere effettuate nei limiti del 15% di ciascun volume/fascicolo di periodico dietro pagamento alla SIAE del compenso previsto dall'art 68, comma 4, della legge 22 aprile 1941 n. 633 ovvero dall'accordo stipulato tra SIAE, AIE, SNS e CNA, CONFARTIGIANATO, CASA, CLAI, CONFCOMMERCIO, CONFESERCENTI il 18 dicembre 2000.

Le riproduzioni per uso differente da quello personale sopracitato potranno avvenire solo a seguito di specifica autorizzazione rilasciata dagli aventi diritto/dall'editore.

INDICE

FILIBERTO LORETI, <i>Presentazione</i>	7
FRANCESCO MONTEMURRO, <i>Un saluto a tutti i partecipanti</i>	9
FRANCO CAVAZZA, <i>Tecnologie avanzate di produzione dei concimi da residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate</i>	11
FRANCESCA BAROCCIO, <i>Problemi analitici</i>	19
CHIARA MANOLI, <i>I problemi del cromo, veri e falsi</i>	27
LIVIANA LEITA & AIJA MARGON, <i>Il cromo nel suolo e nelle acque</i>	37
CLAUDIO CIAVATTA, <i>La riforma legislativa comunitaria</i>	45
ANGELO BORRINI & GUALTIERO MORI, <i>I fanghi proteici conciati</i>	51
DOMENICO CASTIELLO, <i>Un possibile modello di organizzazione comprensoriale</i>	63
PAOLO SEQUI, <i>La legislazione internazionale sui concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate</i>	77

Presentazione

Da oltre un secolo si è scoperta la possibilità di migliorare la qualità del cuoio e delle pelli mediante la concia che ne aumenta la resistenza a qualunque deterioramento e pertanto le rende adatte alla produzione di articoli industriali. La concia viene effettuata con tannini ed altri particolari composti vegetali o, più frequentemente, con un metallo, il cromo. Questi composti si legano alle proteine delle pelli che risultano indefinitamente più stabili e idonee alla lavorazione. I residui delle pelli e del cuoio sono stati utilizzati per la produzione di fertilizzanti e a tale scopo sono stati studiati molti processi di idrolisi. È necessario sottolineare che negli idrolizzati che ne derivano, le sostanze impiegate per la concia, a partire dal cromo, mantengono stabili i legami con le sostanze proteiche delle pelli, conferendo ai concimi le proprietà di un rilascio condizionato alle esigenze vegetali che rendono questi fertilizzanti unici e apprezzati in tutto il mondo.

È noto che il cromo non comporta alcun pericolo per l'ambiente, perché, quando le proteine vengono utilizzate, si lega ai componenti inorganici e organici del terreno che ne rendono impossibile l'ossidazione da trivalente a esavalente, processo che sarebbe, per più motivi, dannoso e pericoloso. Il fatto che il cromo non costituisca alcun pericolo è scientificamente provato, anche se viene a volte negato da chi in realtà appare talvolta interessato a farlo per motivi poco ambientali.

In realtà si tratta di concimi che hanno riscosso un grande e meritato successo in tutti i paesi dove sono stati impiegati, soprattutto per le caratteristiche agronomiche non comuni e per la varietà delle loro funzioni; tutto questo si deve all'evoluzione degli attuali processi produttivi, che conferiscono loro caratteristiche assolutamente non comuni. Nella legislazione internazionale che li riguarda si possono trovare disparità di atteggiamenti nei loro confronti, esaminati anche in relazione ai diversi argomenti discussi dai relatori.

Nell'incontro sono stati affrontati questi ed altri problemi attraverso una serie di relazioni tenute da qualificati esperti e professionisti del settore, fornendo un quadro aggiornato e approfondito della materia. Inoltre è stato illustrato come un comprensorio tipico per la produzione nazionale di cuoio e pelli si è saputo organizzare fino a riutilizzare completamente, in agricoltura, anche i fanghi proteici prodotti da un moderno impianto di depurazione. Questo è stato possibile grazie alla disponibilità di esperti di grande valore scientifico e professionale come esempi di uno sviluppo industriale che il mondo ci invidia.

* Presidente della Sezione Centro Ovest dell'Accademia dei Georgofili

La giornata di studio, coordinata dal Prof. Paolo Sequi che desidero ringraziare vivamente per il suo prezioso contributo, è stata organizzata dalla Sezione Centro Ovest dell'Accademia dei Georgofili in collaborazione con il Centro Scientifico Italiano dei Fertilizzanti (filiazione italiana del CIEG) e tenuta a Roma presso l'aula dei convegni del CRA - Unità di Ricerca per la Valorizzazione Qualitativa dei Cereali - diretta dalla Dr.ssa Maria Grazia D'Egidio alla quale va il mio più sentito ringraziamento per l'ospitalità concessa nella storica e prestigiosa sede dove il noto studioso Nazareno Strampelli condusse le famose ricerche sul miglioramento genetico dei cereali.

Un saluto a tutti i partecipanti

Come Presidente della filiazione italiana dell'International Scientific Centre of Fertilizers (CIEC), l'unica società internazionale che si occupa di fertilizzanti a scopo esclusivamente scientifico, sono lieto di rivolgere un cordiale saluto a tutti gli intervenuti e di partecipare a questa importante iniziativa organizzata dalla Sezione Centro Ovest dell'Accademia dei Georgofili in collaborazione con il CIEC.

In questa occasione mi sembra opportuno ricordare che in Italia il mondo dei fertilizzanti, ed in particolare l'industria nazionale pubblica, negli ultimi anni ha perso parte della sua importanza a favore delle organizzazioni produttive straniere, che in alcuni settori oggi ormai hanno assunto un ruolo determinante. Fortunatamente, però, anche le industrie internazionali che operano in Italia sono dirette da esponenti nazionali di grande valore.

L'odierna giornata di studio riguarda un argomento estremamente importante come il recupero dei residui della lavorazione del cuoio e delle pelli conciate. Questi materiali sono prodotti in zone limitate del territorio nazionale, e potrebbero essere considerate come produzioni a carattere artigianale, come probabilmente si è verificato nei primi tempi. I concimi che ne derivano sono oggi noti, molto efficaci e richiesti anche all'estero, a dimostrazione della loro ottima qualità e della elevata capacità dell'imprenditoria italiana.

In questa giornata di studio viene dato particolare risalto alle tecnologie utilizzate per riutilizzare i fanghi a composizione prevalentemente proteica ottenuti da un moderno impianto di depurazione e trasformati in concimi, in un comprensorio industriale nel quale le attività della lavorazione del cuoio e delle pelli conciate risultano dominanti. La valutazione di questo aspetto ritengo che possa fare chiarezza sulla complessità e sulla compiutezza del relativo recupero ambientale.

L'occasione odierna dà la possibilità di approfondire l'ampia problematica legata all'impiego del cromo, spesso indispensabile per la concia delle pelli. Questo elemento, infatti, legandosi alle proteine delle pelli, le rende più stabili e adatte alle lavorazioni. Per converso il cromo conferisce anche un elevato potere strutturante ai concimi derivanti dai fanghi residui e ne regola la rispettiva biodisponibilità. Diverse prove sperimentali dimostrano, infatti, che dopo la decomposizione del concime nel terreno esso diviene assolutamente inerte. Anche sulla valutazione approfondita del comportamento del cromo nel sistema suolo-pianta,

* Consiglio per la Sperimentazione e la Ricerca in Agricoltura, Unità di Ricerca per lo Studio dei Sistemi Colturali

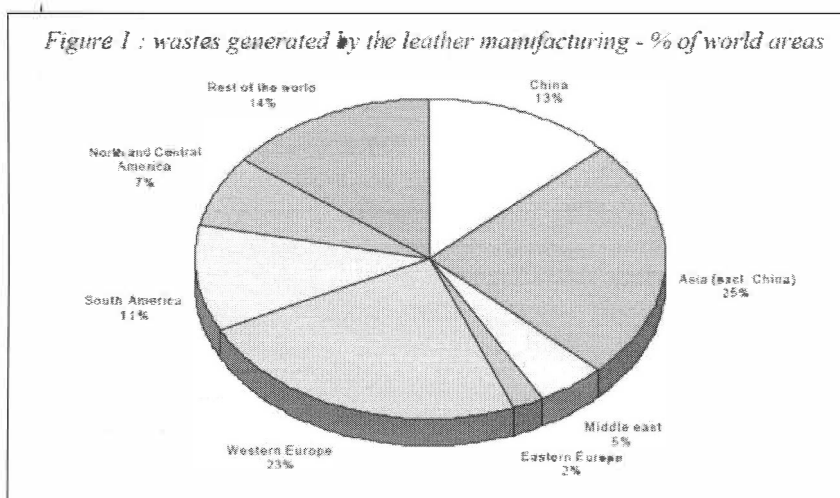
ritengo che questo convegno sia l'occasione adatta per portare un contributo importante se non decisivo.

Infine, permettetemi di ringraziare il Prof. Paolo Sequi, non solo per aver coordinato questa giornata di studio, ma anche e soprattutto per aver presieduto la filiazione italiana del CIEC per tanti anni, organizzando diversi eventi nazionali ed internazionali che sicuramente hanno contribuito ad incrementare le conoscenze scientifiche del mondo dei fertilizzanti.

FRANCO CAVAZZA¹

Tecnologie avanzate di produzione dei concimi da residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate

Da una delle ultime statistiche fatte su scala mondiale (UNIDO, 2000) si producono oltre 800.000 tonnellate anno di residui costituiti da rifili, ritagli e rasature conciate inutilizzabili nella filiera della industria conciaria. Di questi, circa il 23% in Europa occidentale.



UNIDO (2000), Wastes generated in the leather products industry

La illuminata consapevolezza di poter recuperare la sostanza proteica, dove presente, ha spinto l'industria chimica a studiare processi di recupero di questi residui. I primi brevetti sono presenti negli Stati Uniti già a inizio secolo (Reed P. Rose, 1918), in cui si ipotizzava una primo abbozzato processo idrolitico di tipo chimico-termico per la produzione di concimi organici azotati, evidenziando orgogliosamente una conseguente trasformazione pressochè quantitativa dell'azoto contenuto nella pelle in una forma disponibile per la nutrizione delle piante.

¹ Direttore Industriale - ILSA spa, Via Quinta Strada 28, I-36071 Arzignano (Venezia)

Come è noto, infatti, le pelli animali sono principalmente costituite da sostanza organica azotata, ma l'azoto proteico ivi contenuto, una volta stabilizzata la pelle attraverso il processo di concia, è praticamente reso imputrescibile e non più biodegradabile. La *driving force* quindi dei primi brevetti e progetti industriali è stata quella di sottoporre i residui e sottoprodotti della lavorazione delle pelli conciate, a processi idrolitici capaci di rompere il forte legame di tipo covalente tra l'agente conciante (solitamente cromo trivalente) e le catene polipeptidiche costituenti il collagene.

Ulteriore spinta a questo tipo di ricerca è stata data dalla continua e crescente attenzione verso uno sviluppo sostenibile dell'agricoltura, così come dalla crescente domanda di sostanza organica nel suolo e l'esigenza ormai inderogabile di trovare un riutilizzo intelligente e sostenibile dei residui generati dai vari processi industriali.

I processi produttivi sviluppatisi principalmente a partire dagli anni '50, si sono concentrati sui tre principali tipi di idrolisi chimicamente ed industrialmente applicabili su questo tipo di matrice:

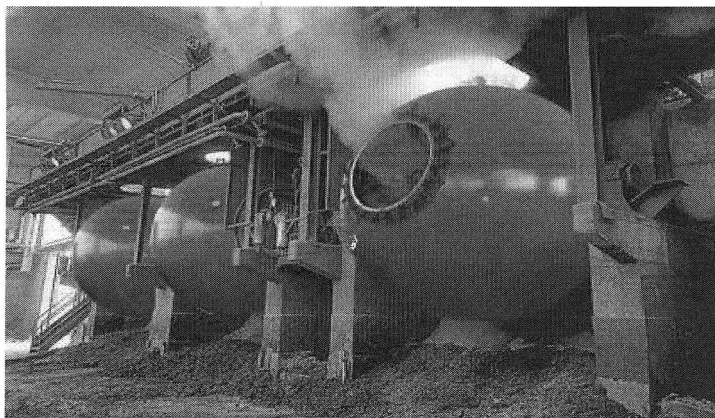
1. idrolisi chimica (basata sulla creazione di una ambiente estremamente acido o alcalino);
2. idrolisi termica: basata su un aumento di temperatura e pressione dell'ambiente di reazione;
3. idrolisi enzimatica: basata sull'utilizzo di enzimi proteolitici capaci, in opportune condizioni di temperatura e pH, di rompere le catene proteiche in frammenti di peptidi, polipeptidi e amminoacidi di varia lunghezza e peso molecolare.

Lo sviluppo di questi tre diversi processi, sia singolarmente, ma anche e spesso in sinergia tra di loro, è stato accompagnato anche da uno sviluppo tecnologico ed impiantistico che hanno permesso di raggiungere un elevato controllo sul processo; si è così reso possibile pre-determinare e massimizzare taluni interessanti aspetti agronomici del prodotto fertilizzante ottenibile, quale ad esempio la sua solubilità, la velocità di mineralizzazione nel suolo, la curva di rilascio nel tempo in determinate situazioni pedoclimatiche, fino addirittura al controllo del grado di racemizzazione o al grado di idrolisi ottenibile con il processo idrolitico.

Generalmente il processo comprende diverse fasi: una prima fase di preparazione della materia prima, definibile come omogeneizzazione, se-

guito dall'idrolisi vera e propria, seguita da alcune operazioni necessarie per standardizzare, purificare e stabilizzare il prodotto ottenuto (essiccazione, vagliatura, raffreddamento).

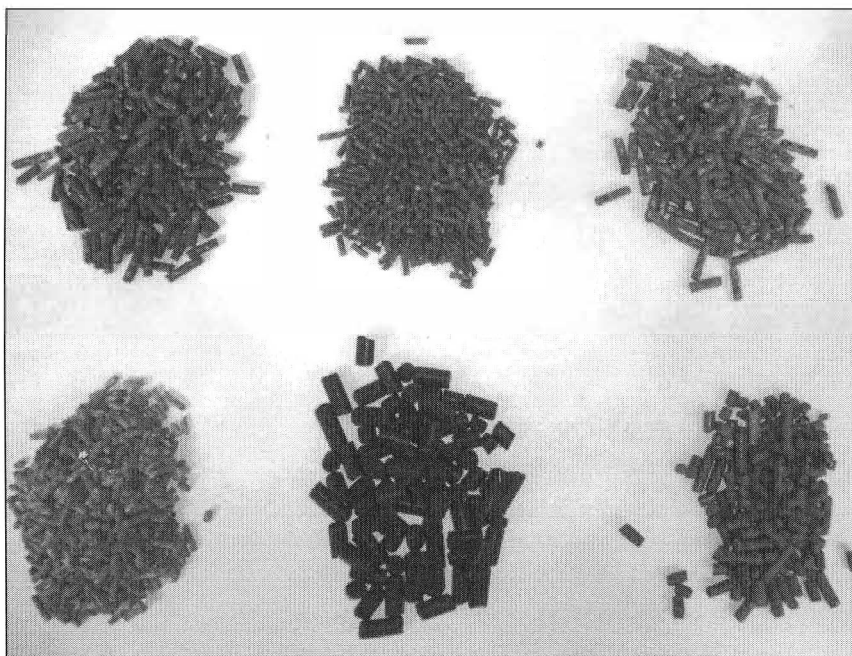
I primi sistemi d'idrolisi in fase solida, ovvero senza una dispersione del residuo conciarario solido in fase acquosa, si basavano su reattori-autoclavi di tipo statico, con una parziale ed irregolare omogeneizzazione del prodotto, dando così origine a prodotti parzialmente idrolizzati, o per lo più "torrefatti". Alla fine degli anni '80 poi, con l'utilizzo di autoclavi sferiche rotanti, l'intima miscelazione e contatto tra la matrice da idrolizzare e l'agente idrolizzante (vapore generalmente a 6 bar di pressione), unitamente allo sviluppo di sistemi di disidratazione a bassa temperatura ($< 150^{\circ}\text{C}$) hanno permesso l'ottenimento di una matrice organica azotata particolarmente efficiente in ambito agronomico, soprattutto per la sua capacità di rilascio controllato e modulato dell'azoto organico, unitamente ad un importante apporto di sostanza organica al suolo agricolo.



Impianto di idrolisi termica – ILSA spa Arzignano (VI)

In tutti i casi, il parametro chiave ed innovativo per il processo idrolitico di tipo termico sono a) la massimizzazione e ottimizzazione del contatto tra matrice solida proteica ed agente idrolizzante b) controllo stretto e riproducibile dei parametri di processo principali. La matrice organica ottenuta, nella sua forma più recente registrata e identificata dall'attuale Normativa Nazionale dei Fertilizzanti (D.Lgs. 75/2010) come "*Gelatina Idrolizzata per uso agricolo*", risulta essere a tutt'oggi una delle più ambite matrici organiche azotate presenti sul mercato, sia per un utilizzo talquale

(microgranulo o scaglie), sia come concime organo-minerale in forma granulata o pellettata in miscela con altri concimi minerali. Quest'ultima forma fisica (il pellet appunto), è ottenuta attraverso opportuni macchinari di pellettatura che, applicando elevate pressioni meccaniche sulla miscela fisica in polvere, ne forzano il passaggio attraverso trafilie forate dando origine alla classica forma cilindrica del pellet; tale processo permette così di ottenere concimi organici e miscele organo-minerali ad elevato contenuto di sostanza organica in forma granulare, cosa non ottenibile con i classici processi di granulazione ad umido, nei quali è possibile raggiungere solo limitate percentuali di sostanza organica inclusa (20-30% massimo).

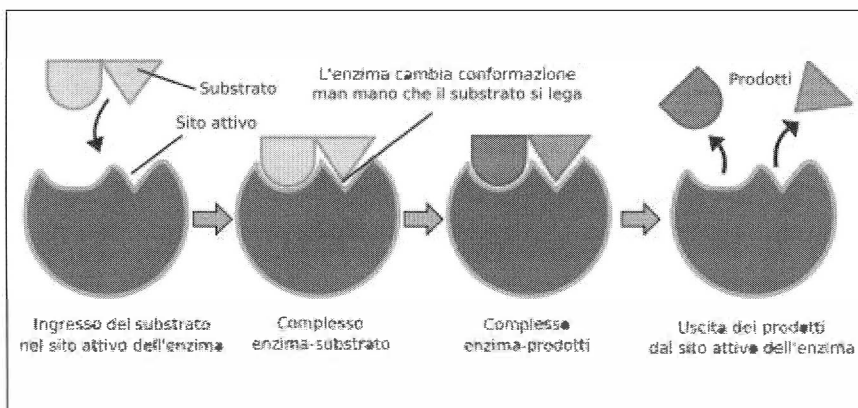


Fertilizzanti organici e organominerali in pellet 3-6 mm

Durante questo processo di pellettatura, si sono poi evidenziati anche importanti ed interessanti fenomeni di ricombinazione tra la matrice proteica idrolizzata, e la matrice minerale aggiunta (nello specifico urea), tutt'ora in fase di studio e verifica: infatti, in alcune analisi eseguite con tecniche spettroscopiche NMR si sono evidenziati picchi di assorbimento incogniti riconducibili a forme azotate, ma diverse da quelle proteiche

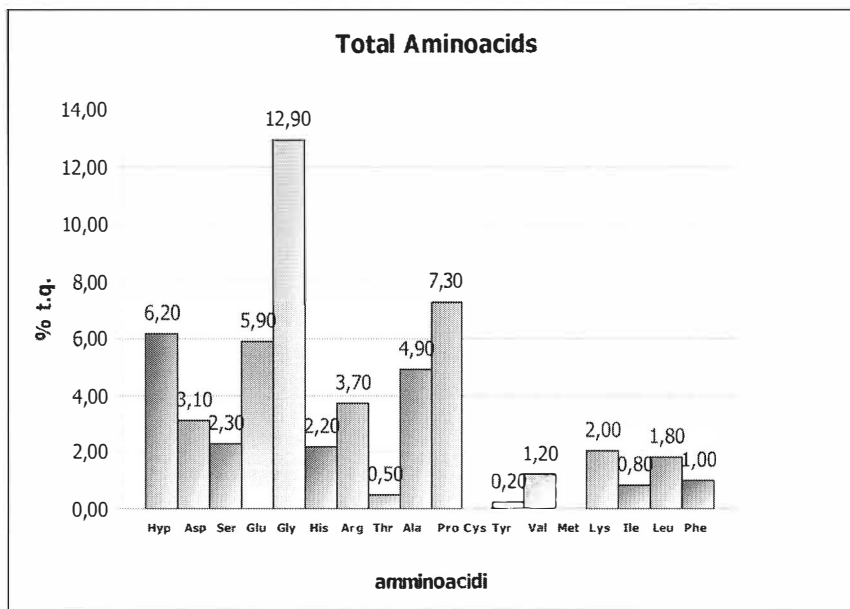
o ureiche evidenziabili analizzando separatamente le due matrici. Del resto, anche dal punto di vista agronomico, prove sperimentali eseguite analizzando lo sviluppo delle biomasse utilizzando pellettati organo-minerali composti da gelatina idrolizzata e urea, hanno dimostrato effetti migliorativi e sinergici, non evidenti applicando le stesse dosi agronomiche delle singole matrici separate tra di loro.

Parallelamente ai processi idrolitici di trattamento dei residui solidi conciat, si sono sviluppati anche processi in ambiente acquoso per l'estrazione della frazione proteica dalla fase solida pelle, con la produzione di idrolizzati proteici in soluzione acquosa (ed eventualmente poi disidratati generando un idrolizzato proteico solido idrosolubile) nei quali normalmente avviene anche una contestuale rimozione pressochè totale dei sali di cromo trivalente presenti. Questo tipo di idrolizzati proteici hanno trovato utilizzo in svariate applicazioni, prima fra tutte quella dei fertilizzanti (concimazione azotata organica ed attività biostimolante), ma anche in altre filiere come quella tessile, delle materie plastiche, ed anche un riutilizzo all'interno di alcune fasi della lavorazione delle pelli conciate. Questi processi estrattivi sono stati applicati ed ottimizzati partendo sia dalla frazione proteica di scarto della lavorazione delle pelli prima della fase di concia (carniccio, pezzamino, spaccature, etc..), ma anche e soprattutto sui residui solidi prodotti a valle della fase di concia in fase pulverulenta (rasature e smerigliature in wet-blue). In questo tipo di processo idrolitico-estrattivo, sono applicabili normalmente una fase d'idrolisi chimica (ovvero in ambiente fortemente alcalino o acido utilizzando acidi o basi forti), ovvero una fase d'idrolisi enzimatica, anche con una possibile combinazione tra loro e a volte coadiuvati da una fase preventiva o successiva di idrolisi termica.



MECCANISMO DI REAZIONE DI IDROLISI ENZIMATICA

In tutti i casi, resta comunque ben definito il *fingerprint* del profilo aminoacidico determinato dalla matrice di partenza, ovvero collagene di origine animale: infatti sono sempre presenti, qualsiasi sia il tipo di idrolisi applicato, alcuni aminoacidi tipici di tale matrice, quali la idrossiprolina, così come la glicina e la prolina. Modificando la tecnica idrolitica adottata ed i parametri di processo relativi, si posso ottenere risultati differenti in termini di grado d'idrolisi, grado di racemizzazione, distribuzione delle masse molecolari, e contenuto di amminoacidi liberi dell'idrolizzato proteico finale. Sono proprio questi quattro parametri, unitamente ovviamente alla massimizzazione della resa del processo idrolitico e della purezza del prodotto finale, ad essere normalmente ritenuti i parametri qualitativi chiave sui quali l'innovazione di processo ha lavorato e sta lavorando per ottenere risultati sempre migliori e riproducibili, conferendo in questo modo un *plus* qualitativo al prodotto, e soprattutto cercando di soddisfare al meglio le esigenze di una agricoltura sempre più specializzata.



Tipico profilo aminoacidico di un idrolizzato proteico derivato da collagene di origine animale

BIBLIOGRAFIA

- BROWN E.M., TAYLOR M.M., NARMER N. (1996): Production and potential uses of co-products from solid tannery waste, «Journal of the American Leather Chemists Association», 91(10), pp. 270-276
- CIAVATTA C., MANOLI C., CAVANI L., FRANCESCHI C., SEQUI P., (2012) “*Chromium-Containing Organic Fertilizers from Tanned Hides and Skins: A Review on Chemical, Environmental, Agronomical and Legislative Aspects.*» Journal of Environmental Protection», 3 (11), pp. 1532-1541
- HOLLOWAY D.F. (1978): Recovery and Separation of Nutritious Protein Hydrolysates and Chromium from Chrome Leather Scrap. US, Patent 4, 100, 154
- REED P., ROSE, (1918): *Production a nitrogenous fertilizer from leather waste.* U.S. Patent Office, Patent nr. 1,255,643
- TAYLOR M.M., CABEZA L.F., DIMAIO G., BROWN E.M., MARMER V.M., CARRIO R., CELMA P.J., COT J. (1998) : *Processing of leather waste – pilot scale studied on chrome shavings – part 1 – isolation and characterization of protein products and separation of chrome cake*, «The Journal of the American Leather Chemists Association», 93(3), pp. 61-82
- UNIDO (2000), *Wastes generated in the leather products industry.*

FRANCESCA BAROCCIO¹

Problemi analitici

Per individuare i metodi analitici da utilizzare per la caratterizzazione dei concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate è necessario partire dalla loro composizione chimica di base.

Il cuoio è costituito prevalentemente da collagene, una miscela di proteine presenti nelle pelli animali caratterizzate da un alto contenuto di amminoacidi con un rapporto C/N generalmente inferiore a 5. I concimi derivanti da tale matrice hanno differenti contenuti di peptidi e amminoacidi liberi, in relazione ai processi di idrolisi chimica, enzimatica e termica da cui provengono. Pertanto essi presentano un alto contenuto di carbonio organico e di azoto organico, ma contengono anche altri elementi utili per la nutrizione delle piante come fosforo, potassio, calcio, magnesio, zolfo e microelementi (Fe, Mn, Cu, Zn).

Il contenuto totale dei più importanti metalli pesanti è generalmente molto basso, spesso inferiore al limite di rivelazione, fa eccezione il Cr(III) in quanto, a causa dei trattamenti che subiscono le pelli durante la concia, è presente in quantità elevate (Ciavatta et al., 2012).

I METODI ANALITICI

La maggioranza dei metodi di analisi disponibili è già presente nella normativa italiana vigente, ciononostante alcune di queste metodiche presentano dei problemi operativi dovuti all'utilizzo di sostanze potenzialmente pericolose per la sicurezza degli analisti. Di seguito verranno descritti i metodi di analisi utilizzati, gli aspetti più delicati e gli eventuali rischi che si possono presentare nella loro esecuzione.

ELEMENTI NUTRITIVI PRINCIPALI

Generalmente le prime analisi che si eseguono sono quelle che quantificano il contenuto degli elementi nutritivi principali: azoto e carbonio.

¹ Dipartimento dell'Ispettorato Centrale della Tutela della Qualità e Repressione Frodi dei Prodotti Agroalimentari - Laboratorio Centrale di Roma - f.baroccio@mpaaf.gov.it

Per tutti i concimi organici è richiesta la dichiarazione del contenuto in azoto organico. Il metodo ufficiale (Decreto Ministeriale 24 marzo 1986) prevede che l'azoto organico si ottenga per differenza tra l'azoto totale solubile ed insolubile e la somma delle varie forme di azoto diverse dall'azoto organico presenti nel fertilizzante (azoto ammoniacale, nitrico, ureico e cianamidico).

Per la determinazione del contenuto totale di azoto di un campione si procede ad una digestione dello stesso in acido solforico concentrato, in presenza di solfato o ossido di rame come catalizzatore (procedura secondo Kjeldahl). Il dosaggio dell'azoto presente nel campione mineralizzato viene effettuato attraverso la trasformazione dell'azoto ammoniacale in ammoniaca libera che, mediante distillazione in ambiente fortemente alcalino, viene raccolta in acido solforico. La quantità di azoto distillato viene dosata mediante titolazione.

Il contenuto di C organico è un altro importante parametro richiesto per la classificazione di un concime organico. Per una valutazione sia qualitativa che quantitativa della sostanza organica si determinano: il carbonio organico totale (TOC), il carbonio organico estratto (TEC) e quello presente come acidi umici e fulvici (C_{HA+FA}).

I metodi per la determinazione di queste forme sono già presenti nella normativa italiana (Supplemento 6).

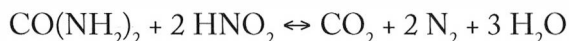
Per quanto riguarda la determinazione del carbonio organico (TOC) si utilizza il metodo proposto da Springer-Klee, che prevede un'ossidazione della sostanza organica con un eccesso noto di bicromato di potassio in ambiente acido a caldo (160°C). La quantità di bicromato di potassio consumata nella reazione può essere determinata titolando direttamente il bicromato che non ha reagito con una soluzione di solfato ferroso usando come indicatore il 4-difenilammina solfonato di bario o di sodio.

Per la valutazione del carbonio organico estraibile in soda e pirofosfato (TEC), ed il frazionamento e quantificazione del carbonio organico umificato (HA + FA), la sostanza organica viene estratta con una soluzione di idrossido di sodio e di pirofosfato di sodio, e da tale soluzione vengono poi separate le frazioni umificate mediante acidificazione (acidi umici) ed assorbimento selettivo su colonne cromatografiche di polivinilpirrolidone (acidi fulvici).

Successivamente il carbonio organico estraibile ed umico viene determinato per ossidazione con un eccesso di bicromato di potassio in ambiente acido a caldo, che viene poi retrotitolato con solfato ferroso.

Nell'eseguire queste determinazioni, le interferenze che si possono riscontrare sono quelle dovute alla presenza nel campione di urea o di cloruri.

L'interferenza da urea viene eliminata aggiungendo al campione in analisi nitrito di sodio, per eliminare il composto mediante sviluppo di azoto, secondo la reazione:



L'interferenza dovuta alla presenza di cloruri, se inferiore allo 0,2%, viene eliminata aggiungendo al campione in analisi solfato d'argento, che elimina lo ione cloruro facendolo precipitare come AgCl .

Nel caso in cui la concentrazione dei cloruri sia superiore allo 0,2%, come nel caso di concimi organo-minerali contenenti cloruro di potassio, i risultati ottenuti con il metodo tradizionale, sono corretti in funzione della percentuale di ioni cloruro misurati su una diversa aliquota del campione.

Come sopra riportato il metodo ufficiale di analisi prevede l'utilizzo del bicromato di potassio, composto presente nella lista delle sostanze candidate per l'autorizzazione poiché estremamente preoccupante da un punto di vista della sicurezza. È infatti una sostanza tossica, potenzialmente cancerogeno per il suo contenuto di cromo esavalente, e che può provocare alterazioni genetiche oltre che altri gravi danni alla salute dell'operatore (Classificazione secondo il Regolamento (UE) n. 1272/2008).

Per questo motivo sono stati presi in considerazione metodi alternativi. Il primo di questi è stato proposto nell'ambito dei lavori per la revisione del Regolamento comunitario per i fertilizzanti, ed è il metodo che determina il carbonio organico mediante incenerimento (EN 15936:2012). Tale procedimento è già stato validato per altre matrici (ammendanti e substrati di coltivazione), ma sono ancora in corso i lavori per verificare la possibilità di utilizzo per i fertilizzanti organici.

Il principio del metodo prevede di misurare il carbonio totale (TC) per combustione, il carbonio inorganico (IC) sviluppando la CO_2 dai sali carbonato per acidificazione, il carbonio organico totale (TOC), sia previa idrolisi ed allontanamento dei carbonati (metodo diretto), sia come differenza $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$ (metodo indiretto).

La seconda alternativa prevede la determinazione del carbonio organico mediante analizzatore elementare, e si basa sulla ossidazione istantanea del campione per "flash combustion" con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche presenti in composti gassosi. I gas di combustione vengono separati per gas cromatografia e la CO_2 prodotta viene rilevata da un detector a conducibilità termica.

Oltre ai parametri di umificazione un altro metodo chimico che si è rivelato capace di fornire preziose informazioni qualitative sulla sostanza organica, è la focalizzazione isoelettrica.

Per alcuni concimi è ammesso in legge (D.Lgs. 29 aprile 2010, n. 75) l'uso della isoelettrofocalizzazione per accertare la provenienza della frazione organica.

Essa consiste in un frazionamento elettroforetico su gel di poliacrilammide su cui è stato formato in precedenza un gradiente di pH. Le molecole anfotere, presentando contemporaneamente cariche positive e negative, sotto l'effetto di un campo elettrico si muovono verso l'elettrodo con carica opposta, variando la loro carica totale in base al pH, fino a concludere la loro migrazione e focalizzare una volta raggiunto il proprio punto isoelettrico.

Il metodo ufficiale attualmente disponibile per la caratterizzazione delle matrici organiche nei prodotti che le contengono (supplemento 7) non è più utilizzabile in quanto prevede l'uso di reattivi ritirati dal mercato (Ampholine® della Pharmacia), oltre che di sostanze tossiche, cancerogene, irritanti per ingestione e per inalazione (acrilammide, N,N'-metilen-bis-acrilammide). Anche in questo caso si sta lavorando per trovare soluzioni alternative.

CROMO

In ambito europeo, già dal 2007 si era giunti ad un accordo sulla necessità di porre per i concimi minerali un limite solo per il Cr(VI). Infatti il documento finale del "sottogruppo metalli pesanti" del Gruppo di Lavoro Fertilizzanti della Commissione Europea recita: *"Per il cromo, deve essere fissato un limite soltanto per il contenuto di Cr(VI), che è l'unica forma nociva"*. Nello stesso documento era stato dato mandato al CEN di sviluppare un metodo per la sua determinazione.

Nel 2012, nell'ambito dei lavori per la preparazione della revisione del Regolamento 2003/2003, sono stati costituiti dei *Gruppi di Lavoro* tecnici per stabilire i criteri per definire la composizione, il contenuto in nutrienti e l'efficacia agronomica dei prodotti, per stilare una lista di contaminanti chimici fissando i limiti per queste sostanze, e per definire i requisiti per l'etichettatura ed i controlli, oltre che i metodi di analisi adeguati per caratterizzare i prodotti.

Ciò premesso, per l'introduzione dei fertilizzanti organici nel nuovo Regolamento, si è ripresentata pressante la necessità di fissare un limite

per alcuni metalli pesanti, compreso il Cr, e di individuare i metodi di analisi per determinarne il contenuto.

A questo scopo l'Italia ha messo a disposizione della Commissione e del Comitato Europeo di Normazione (CEN) il metodo ufficiale nazionale per la "*Determinazione del cromo esavalente Cr(VI) nei fertilizzanti contenenti sostanza organica*" (Supplemento 8) ed ha evidenziato che esiste già un metodo validato dal CEN, l'UNI EN ISO 17075:2008 Cuoi - Determinazione del contenuto di cromo VI" per la quantificazione di tale forma del metallo nel cuoio.

Nel metodo ufficiale italiano il cromo esavalente viene estratto in acqua e successivamente determinato sulla soluzione filtrata mediante reazione colorimetrica con s-difenilcarbazide per via spettrofotometrica a $\lambda = 540$ nm.

Il metodo EN che quantifica invece il cromo esavalente nella matrice cuoio, opera un'estrazione in una soluzione acquosa salina (tampone fosfato) a un valore di pH tra 7,5 e 8,0. La quantificazione del cromo estratto viene ancora effettuata per via fotometrica, come nel metodo italiano.

In entrambi i protocolli analitici viene sottolineata la necessità di tenere sotto controllo le possibili interferenze attenendosi ai tempi ed alle modalità di analisi prescritte dal metodo.

Per il cromo esavalente, Cr(VI), la legislazione vigente sui fertilizzanti (Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n. 75) stabilisce in genere che non venga superato il valore massimo di 0,5 mg/kg di sostanza secca, che era stato fissato dal legislatore come limite di rilevabilità della metodica; in agricoltura biologica si impone un valore massimo pari addirittura a zero.

Tuttavia nell'eseguire il metodo il valore di 0,5 mg/kg viene a volte superato a causa di sostanze interferenti, soprattutto di natura organica, che danno luogo a falsi positivi (di 0,6-0,8 mg/kg). La probabilità è più elevata nei fertilizzanti organici, o a base organica, e contenenti sostanze umiche.

La proposta di aumentare da 0,5 a 2 mg/kg la soglia di Cr(VI) nei fertilizzanti è stata discussa e approvata all'unanimità in seno alla "Sottocommissione per l'aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi dei fertilizzanti". Lo stesso valore potrebbe essere adottato anche in agricoltura biologica.

Ciò uniformerebbe la legislazione italiana a quanto proposto anche a livello europeo per i concimi minerali e per quelli organici.

Altre forme di cromo che è utile conoscere per prevedere il destino del metallo nel suolo sono: il contenuto di cromo totale, di cromo estratto con

agenti chelanti, quello solubile in acqua e quello solubile nei sali neutri (Ciavatta e Gessa, 1997).

Il metodo per la "*Determinazione di cadmio, cromo, rame, nichel e zinco totali (estrazione con acqua regia*" (Supplemento 7) quantifica il contenuto di Cr(III)+Cr(VI), e non distingue le due forme. In esso la solubilizzazione dei metalli viene effettuata con soluzione nitrico-cloridrica a caldo, e la determinazione dei metalli estratti viene effettuata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma.

La indicazione dei metalli pesanti estratti con agenti chelanti viene utilizzata per stimare la quantità di essi disponibile per le radici delle piante nei suoli sia naturali che coltivati. Inoltre tale determinazione fornisce informazioni sul destino a breve-medio termine dei metalli applicati al suolo e può anche essere utile nell'identificazione di suoli inquinati da metalli pesanti.

Per alcuni concimi organici è necessario controllare il contenuto di cromo estraibile in acido dietilentriamminopentacetico (DTPA). Il metodo (UNI 10662) prevede l'estrazione dei metalli con una soluzione tamponata a pH 7,3 di DTPA, calcio cloruro e trietanolammina. La determinazione del catione estratto viene effettuata mediante spettrometria di assorbimento atomico. Anche questo metodo prevede l'uso di reattivi pericolosi in quanto irritanti e nocivi se inalati (Trietanolammina e DTPA).

L'estrazione del cromo solubile in acqua è identica a quella descritta per la determinazione del cromo esavalente, ma la quantificazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico fa stimare la totalità di Cr(III)+Cr(VI) solubili in acqua. Generalmente questo parametro identifica la frazione di Cr(III) legato agli amminoacidi ed ai peptidi solubili in acqua.

Il cromo solubile in soluzione di sali neutri, generalmente presente in quantità trascurabili, viene estratto in una soluzione di KNO_3 o NaNO_3 1M e successivamente determinato sulla soluzione filtrata mediante spettrometria di assorbimento atomico.

ALTRI METODI

Esistono altri metodi che possono dare informazioni molto utili sulla composizione delle matrici di provenienza dei prodotti, come ad esempio tecniche strumentali come la Spettroscopia NMR (Risonanza Magnetica Nucleare). Il metodo, attualmente in corso di sperimentazione, consente

di distinguere i fanghi di origine civile da quelli di provenienza industriale, anche in miscele dei due.

CONCLUSIONI

Tirando le somme di quanto è stato detto, si può concludere che i metodi per la caratterizzazione dei concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate sono da tempo esistenti, e la maggioranza di essi è già presente nella normativa italiana vigente.

Anche se, come detto, alcune di queste metodiche presentano dei problemi operativi dovuti all'utilizzo di sostanze potenzialmente pericolose per la sicurezza degli analisti, esistono già metodi ugualmente validi e meno problematici ed altri in fase di messa a punto e validazione.

Quando si è reso necessario, inoltre, l'Italia ha messo a disposizione del Comitato Europeo di Normazione i metodi analitici nazionali per velocizzare il lavoro di individuazione e validazione di standard da inserire nel nuovo Regolamento europeo.

BIBLIOGRAFIA

CIAVATTA C., GESSA C. (1997): *Chromium-Containing Fertilizers and Their Production*, in *Chromium Environmental Issues*, S. Canali, F. Tittarelli and P. Sequi, Eds., Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 61-82.

CIAVATTA C., MANOLI C., CAVANI L., FRANCESCHI C., SEQUI P. (2012): *Chromium-Containing Organic Fertilizers from Tanned Hides and Skins: A Review on Chemical, Environmental, Agronomical and Legislative Aspects*, «Journal of Environmental Protection», 3 (11), pp. 1532-1541.

Decreto Ministeriale 24 marzo 1986. *Approvazione dei metodi ufficiali per i fertilizzanti*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n.180 del 5 agosto 1986.

Decreto 21 dicembre 2000. *Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti*. *Supplemento n. 6*, Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 21 del 26 gennaio 2001.

Decreto 17 giugno 2002 *Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti*. *Supplemento 7*, Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 220 del 19 settembre 2002.

Decreto 8 maggio 2003. *Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti*. *Supplemento 8*, Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 116 del 21 maggio 2003.

Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n. 75. *Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n.121 del 26 maggio 2010.

EN 15936:2012 *Sludge, treated bio waste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion*.

Regolamento (CE) n. 2003/2003 del Parlamento europeo e del Consiglio del 13 ottobre 2003 relativo ai concimi. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea L 304 del 21 novembre 2003.

Regolamento (UE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea L 353 del 31 dicembre 2008.

UNI 10662:1998 - Determinazione di cadmio, cromo, rame, nichel, piombo e zinco Metodo per estrazione con DTPA (Dietilentriamminopentacetico acido).

UNI EN ISO 17075:2008 *Cuoio - Determinazione del contenuto di cromo VI*.

CHIARA MANOLI*

I problemi del cromo, veri e falsi

INTRODUZIONE

L'elemento cromo (Cr) fu scoperto nella crocoite (PbCrO_4) da Vauquelin nel 1798 (Pechova e Pavlata, 2007).

Il Cr può trovarsi in natura in molti stati di ossidazione, dal -2 al +6, ma comunemente è presente come Cr(0), Cr(II), Cr(III) e Cr(VI); tuttavia il Cr(0) non è naturalmente presente nella crosta terrestre (è utilizzato nell'industria dell'acciaio) ed è biologicamente inerte, mentre il Cr(II), essendo un forte riducente, a contatto con l'aria si ossida a Cr(III). Di conseguenza le forme più frequenti in natura sono la trivalente [Cr(III)] e l'esavalente [Cr(VI)] (Baetjer et al., 1974).

Gli effetti cancerogeni del Cr(VI) furono scoperti verso la fine del 19° secolo in Scozia, in seguito a dei casi di tumore alla cavità nasale in lavoratori a contatto con pigmenti contenenti questa forma. Negli anni '30 del secolo scorso, in seguito a dei casi verificatisi in Germania in lavoratori a contatto con Cr(VI) e ammalatisi di cancro ai polmoni, questa patologia fu riconosciuta malattia occupazionale (Pechova e Pavlata, 2007).

Al contrario, nel 1959, Schwarz e Mertz dimostrarono che il Cr(III) è un elemento essenziale nella nutrizione degli animali (Schwarz e Mertz, 1959); due decenni dopo, nel 1977, Jeejeebhoy dimostrò che il Cr(III) è un elemento essenziale anche per l'uomo (Jeejeebhoy et al., 1977).

IL PARADOSSO DEL CROMO

Il Cr rappresenta un caso affascinante all'interno del gruppo dei metalli, poiché i suoi due stati di ossidazione prevalenti, di Cr(III) e di Cr(VI), hanno caratteristiche completamente antitetiche in termini di tossicità, di comportamento nel suolo e nella pianta, di essenzialità nell'alimentazione umana e animale.

Tuttavia nel corso degli anni, l'opinione pubblica è stata portata a considerare il Cr, nella sua totalità, un elemento estremamente pericoloso, complici purtroppo seri casi di contaminazione

¹ Area R&D, Ilsa SpA, Arzignano-VI

ambientale, di tumori, malformazioni neonatali e di morti legati al Cr(VI): eclatante il caso della Pacific Gas & Electric, nei primi anni '90 (reso famoso dal film Erin Brokovich), che contaminò con Cr(VI) le falde acquifere di una cittadina californiana o, rimanendo in territorio nazionale, il caso Stoppani iniziato a fine degli anni '70 e che ha determinato un grave inquinamento dell'aria, del suolo, del sottosuolo e dell'acqua nella riviera ligure, dove era attivo lo stabilimento, in seguito allo smaltimento in mare di fanghi contenenti Cr(VI).

Il succedersi di queste tristi vicende ha così portato a considerare e trattare il Cr come un elemento tossico, cancerogeno ed inquinante, quasi dimenticandosi della sua forma "buona", quella trivalente, essenziale per il metabolismo dell'uomo e degli animali.

A livello scientifico, invece, è ormai assunto comune distinguere il Cr(III) dal Cr(VI) e nel tempo sono stati condotti numerosi studi per valutare il comportamento nelle diverse matrici ambientali (aria, acqua, suolo). In particolare, parte di questi studi sono stati concentrati sul destino del Cr(III) contenuto in fertilizzanti organici, fanghi proteici conciarati ed altre matrici organiche applicati al suolo per la loro valenza agronomica: il principale rischio per cui il Cr(III) possa essere ossidato a Cr(VI) nel suolo, è stato ormai considerato in modo inequivocabile del tutto trascurabile.

In questo breve *excursus* sulla problematica del Cr si tratteranno in forma propedeutica alcuni aspetti legati alla presenza del Cr nel suolo, nella pianta e, di conseguenza, negli alimenti, a cominciare da quelli di origine vegetale, per fornire le basi per comprendere come il Cr(III) fornito ai suoli dai diversi input di matrice organica non rappresenti un rischio né per l'ambiente né per la salute umana.

PERCHÉ LA FILIERA AGROALIMENTARE È PROTETTA DALLA PRESENZA DI CROMO ESAVALENTE

Naturalmente è presente una sorta di barriera che protegge la catena alimentare da possibili contaminazioni da Cr(VI): tale barriera può essere immaginata come una piramide, la cui base è rappresentata dal suolo ed il vertice dall'uomo. La presenza di Cr disponibile nel suolo è solo una quantità di per sé già molto limitata e per questo la parte che può essere assorbita dalla pianta è ridottissima; inoltre, di questa quota minima, una porzione infinitesimale può essere traslocata alle parti edibili della pianta e quindi raggiungere l'uomo.

Nel suolo il Cr(III) ha bassa mobilità e biodisponibilità in quanto la presenza della sua forma inorganica solubile è pH-dipendente (Cary et al., 1977b) e limitata a pH inferiori a 4; all'aumentare del pH, invece, il Cr(III) è idrolizzato, lasciando il posto alle sue specie cationiche $[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}, \text{Cr}(\text{OH})_2^+, \text{Cr}(\text{OH})_3]$ caratterizzate da ridotta solubilità (Palmer e Wittbrodt, 1991; Fendorf, 1995) e coinvolte in fenomeni di adsorbimento, favoriti dalla presenza di sostanza organica e di ossidi di ferro e di manganese (Adriano, 2001).

Al contrario il Cr(VI) è fortemente solubile e mobile e per questo tossico. Tale mobilità è legata alla presenza della sua forma inorganica, il cromato, che pur variando al variare del pH (presente principalmente come HCrO_4^- a pH inferiore a 6 e come CrO_4^{2-} a valori di pH superiori a 6), è sempre solubile (Palmer e Wittbrodt, 1991; Fendorf, 1995). Il suo adsorbimento è meno influenzato dalla presenza di sostanza organica e dal pH (Zayed e Terry, 2003; Choppala et al., 2010). Tuttavia è favorito da suoli con pH da acidi a neutri poiché aumentano le cariche positive sui colloidi, in particolare quando i gruppi idrossilici appartengono a idrossidi di ferro, alluminio e manganese (Bartlett, 1991).

Il Cr non è un elemento essenziale per le piante; tuttavia è assorbito ugualmente, in modo indipendente dal suo stato d'ossidazione (Huffman e Allaway, 1973; Zayed e Terry, 2003; Shanker et al. 2005), anche se la modalità di assorbimento è diversa: il Cr(III), infatti, è assorbito passivamente, mentre per il Cr(VI) l'assorbimento è mediato da carriers non specifici per il Cr (Skeffington et al., 1976; McGrath, 1982; Cervantes et al., 2001).

Anche se assorbito, il Cr è trattenuto per la maggior parte nelle radici e nel caso sia nella forma esavalente è rapidamente convertito a trivalente da Fe(II)-reduttasi. La traslocazione alle parti aeree è quindi estremamente limitata, principalmente per due motivi: Cr(III) e Cr(VI) entrano nel sistema vascolare con difficoltà ed il Cr(III), la forma prevalente nelle radici, ha una bassa solubilità (Zayed et al., 1998; Zayed e Terry, 2003). È stato inoltre dimostrato che il Cr è immobilizzato nei vacuoli delle cellule radicali (Shanker et al., 2005) e che l'assorbimento del Cr(III) diminuisce notevolmente la stabilità delle Ca-poligalatturonasi che, collassando, bloccano la traslocazione passiva del Cr(III) attraverso l'apoplasto (Mimmo et al., 2008).

Generalmente nelle piante il contenuto di Cr varia tra 0,02 e 2 mg/kg, eccedendo raramente i 5 mg/kg (Sauerbeck, 1991; Zayed e Terry, 2003): il contenuto non dipende né dalla concentrazione, né

dalle caratteristiche del suolo. Tuttavia le specie appartenenti alla famiglia delle Brassicaceae sono denominate *chromium-loving plants* (Cary et al., 1977a; Zayed et al., 1998; Shanker et al., 2005). Rispetto alla quantità di Cr presente nelle radici la quota che è riscontrata nelle parti aeree è 10-100 volte inferiore (Zayed et al., 1998; Cervantes et al., 2001). Considerando che il livello di fitotossicità è attorno ai 10 mg/kg, si può affermare che il Cr non è mai presente nella pianta a livelli tossici. Inoltre il Cr ben si presta all'applicazione del sistema noto come *soil-plant barrier*, definizione introdotta da Chaney per descrivere la relazione che intercorre tra gli elementi tossici ed il suolo, la pianta e gli animali. Considerando questo sistema, quindi, la catena alimentare è protetta dal Cr(VI) innanzitutto perché nel suolo è ridotto a Cr(III) ed immobilizzato, limitando moltissimo le possibilità di assorbimento da parte dell'apparato radicale delle piante. Una volta assorbito, più del 90% è trattenuto nelle radici dove è ridotto rapidamente a Cr(III); infine, come riferito in questo paragrafo, il livello di fitotossicità è inferiore ai 10 mg/kg (Zayed e Terry, 2003).

Al contrario delle piante, il Cr(III) è un elemento essenziale per l'uomo e per gli animali (Jeejeebhoy et al., 1977): le linee guida definite dalla World Health Organization raccomandano un'assunzione giornaliera compresa tra 50 e 200 µg (WHO, 2000), ridotta rispettivamente a 35 e 25 µg per gli uomini e le donne dal Food and Nutrition Board of the US National Academy of Sciences (Vincent, 2004). Il Cr(III) è assorbito attraverso il sistema digerente, mentre il Cr(VI) per inalazione o contatto in seguito a contaminazioni prevalentemente di tipo industriale (Pechova e Pavlata, 2007) ed è almeno cinque volte più tossico del Cr(III), che ha un limite di sicurezza di 1:10.000 (Mordenti e Piva, 1997).

Il Cr(III) è assorbito in modo molto ridotto dall'apparato digerente ed è stimato attorno al 25-30% del totale: solo i composti organici sono assorbiti, a differenza della forma minerale (Offenbacher et al., 1986). Il contenuto di Cr(III) presente negli alimenti è variabile da 0,01 mg/kg del latte a 0,25 mg/kg dei cereali (Santoprete, 1997).

Le funzioni del Cr(III) sono legate principalmente al metabolismo dei carboidrati e, secondariamente, ai metabolismi delle proteine e dei lipidi (Mordenti e Piva, 1997). L'importanza del Cr(III) nell'uomo e negli animali è stata inizialmente legata ad un complesso chiamato *glucose tolerance factor* (GTF), costituito, oltre che dal Cr(III), dall'acido nicotinico, la lisina, la glicina e l'acido glutammico; in

particolare fu proposto che il Cr(III) aumentasse la fluidità della membrana cellulare delle cellule sensibili all'insulina, in modo da facilitare il legame di quest'ultima con il suo recettore. Recentemente è stata concentrata l'attenzione sull'effetto del Cr(III) sull'attivazione di un oligopeptide presente nei mammiferi, la cromodulina, che ha la funzione di amplificare il segnale dell'insulina, considerando quindi il GTF un prodotto di decomposizione della forma biologicamente attiva del Cr (Vincent, 2000; Gomes et al., 2005, Pechova e Pavlata, 2007).

Arrivati quindi a definire gli aspetti chimici e fisiologici per cui gli alimenti di origine vegetale sono protetti dalla presenza di Cr(VI), passiamo a considerare perché l'introduzione nel sistema suolo-pianta di fertilizzanti organici contenenti Cr, tra cui quelli derivanti dagli scarti dei processi intermediari della concia sono i più conosciuti, non rappresenta un pericolo per l'ambiente e per la salute umana.

L'obiezione principale che si riscontra non è tanto legata alla presenza di Cr in questa tipologia di fertilizzanti (considerando che è assodato che è tutto in forma trivalente, poiché la fonte iniziale, ovvero i sali di Cr utilizzati nelle concerie, è costituita esclusivamente da Cr(III) (Ciavatta et al., 2012)), ma alla paura che la quantità di Cr(III), una volta nel suolo e in seguito ai processi di mineralizzazione della sostanza organica operata dalla microflora tellurica, possa rendersi disponibile ai processi di ossidazione a Cr(VI). In realtà, per i motivi finora discussi, questa probabilità è trascurabile perché il Cr(III), rilasciato gradualmente in seguito alla mineralizzazione della sostanza organica, è immobilizzato, anche in quei suoli in cui si potrebbero verificare le condizioni ottimali per l'ossidazione e la bibliografia di riferimento è molto vasta (Silva, 1977; Silva e Beghi, 1979; Ciavatta e Sequi, 1989; Govi et al., 1996; Ciavatta e Gessa, 1997; Silva et al., 1997; Giacometti et al., 2011).

A supporto di questa tesi, infatti, nei decenni si sono susseguiti innumerevoli studi di tipo agronomico che hanno portato a concludere che:

- aumentando le dosi di applicazione di questi fertilizzanti al suolo, la concentrazione di Cr solubile è cresciuta in modo trascurabile (Silva, 1977; Ciavatta e Sequi, 1989; Govi et al., 1997);
- in seguito alle concimazioni, la quantità di Cr lisciviato nel suolo è stata insignificante (Silva, 1977; Silva e Beghi 1979; Giacometti et al., 2011);

- non si è riscontrata contaminazione delle parti eduli delle piante in seguito a concimazione con fertilizzanti contenenti Cr nelle colture di mais, frumento, riso, fagiolo e radicchio (Ciavatta e Gessa, 1997; Silva et al., 1997);
- il contenuto di Cr nelle parti eduli di colture arboree e annuali concimate con residui idrolizzati derivanti dalle concerie è stato più basso del controllo non concimato (Santoprete, 1997).

Infine può essere considerato di grande rilievo il tentativo di Cary, Allaway ed Olson nel 1977 di aggiungere Cr(III) nel suolo come strumento per incrementare l'assorbimento di Cr da parte dell'uomo attraverso gli alimenti vegetali, risultato fallimentare in quanto il Cr(III) esogeno fu rapidamente immobilizzato. Gli stessi autori nel medesimo studio riportarono che anche l'aggiunta di Cr(VI) determinò, nel corso di una stagione produttiva, la totale riduzione a forme non disponibili per le piante (Cary et al., 1977a).

CONCLUSIONI

Al termine di questa breve panoramica sui problemi del Cr, veri e falsi, che si sono presentati nel corso degli anni, vale la pena sottolineare che la questione cromo va sempre inquadrata nel giusto contesto, discriminando le sue due forme prevalenti e la matrice ambientale (suolo, acqua, aria) in cui sono presenti.

Infine, l'aggiunta di input contenenti Cr(III), quali i fertilizzanti derivanti dai sottoprodotti delle fasi intermedie della concia e in generale le matrici proteiche, non rappresenta un pericolo per l'ambiente, ma al contrario è un modo per valorizzare una fonte di azoto organico altrimenti destinata alla discarica.

BIBLIOGRAFIA

ADRIANO D. C. (2001): *Chromium*, in *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*, a cura di Adriano D. C., Seconda Edizione, Springer-Verlag, New York, pp. 315-348.

BAETJER A.M., BIRMINGHAM D.J., ENTERLINE P.E., MERTZ W., PIERCE J.O., BIDSTRUP P.L., COOPER W.C., ANDERSON D.H., REDMOND J. (1974): *Chromium*, National Research Council, Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollution, National Academy of Sciences, Washington D.C., pp. 1-6.

BARTLETT R. J. (1991): *Chromium cycling in soils and water: links, gap and methods*, «Environmental Health Perspectives», Vol. 92, pp. 17-24.

CARY E. E., ALLAWAY W.H., OLSON O. E. (1977a): *Control of chromium concentrations in food plants. 1. Absorption and translocation of chromium by plants*, «Journal of Agricultural and Food Chemistry», Vol. 25, 2, pp. 300-304.

CARY E.E., ALLAWAY W.H., OLSON O.E. (1977b): *Control of chromium concentrations in food plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants*, «Journal of Agricultural and Food Chemistry», Vol. 25, 2, pp. 305-309.

CERVANTES C., CAMPOS-GARCÍA J., DEVAR S., GUTIÉRREZ- CORONA F., LOZA-TAVERA H., TORRES-GUZMÁN J.C., MORENO-SÁNCHEZ R. (2001): *Interaction of chromium with microorganisms and plants*, «FEMS Microbiology Reviews», Vol. 25, 3, pp. 335-347.

CHOPPALA G., BOLAN N., MALLAVARAPU M., CHEN Z. (2010): *Sorption and mobility of chromium species in a range of soil types*, in *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*, 1-6 Agosto 2010, Brisbane, pp. 239-242.

CIAVATTA C., SEQUI P. (1989): *Evaluation of chromium release during the decomposition of leather meal fertilizers applied to the soil*, «Fertilizer Research», Vol. 19, 1, pp. 7-11.

CIAVATTA C., GESSA C. (1997): *Chromium-Containing Fertilizers and their production*, in: *Chromium Environmental Issues*, a cura di Canali S., Tittarelli F., Sequi P., Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 61-82.

CIAVATTA C., MANOLI C., CAVANI L., FRANCESCHI C., SEQUI P. (2012): *Chromium-containing organic fertilizers from tanned hides and skins: a review on chemical, environmental, agronomical and legislative aspects*, «Journal of Environmental Protection», 3, pp. 1532-1541.

FENDORF S. E. (1995): *Surface reactions of chromium in soils and waters*, «Geoderma», Vol. 67, No. 1-2, pp. 55- 71.

GIACOMETTI C., CAVANI L., GIOACCHINI P., CIAVATTA C., MARZADORI C. (2011): *Soil application of tannery land plaster: effects on nitrogen mineralization and soil biochemical properties*, «Applied and Environmental Soil Science», 2012, pp. 1 – 9.

GOMES M. R., ROGERO M. M., TIRAPEGUI J. (2005): *Considerations about chromium, insulin and physical exercise*, «Revista Brasileira de Medicina do Esporte», Vol. 11, 5, 246e-250e.

GOVI M., CIAVATTA C., SITTI L., BONORETTI G., GESSA C. (1996): *Influence of leather meal fertilizer on soil organic matter: a laboratory study*, «Fertilizer Research», Vol. 44, pp. 65-72.

HUFFMAN JR. E. W., ALLAWAY W. H. (1973): *Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts, and availability of bean leaf Cr to animals*, «Journal of Agricultural and Food Chemistry», Vol. 21, 6, pp. 982-986.

JEEJEEBHOY K. N., CHU R. C., MARLISS E. B., GREENBERG G. R., BRUCE-ROBERTSON A. (1977): *Chromium deficiency, glucose intolerance and neuropathy reversed by chromium supplementation, in a patient receiving long-term total parenteral nutrition*, «The American Journal of Clinical Nutrition», Vol. 30, pp. 531-538.

MCGRATH S.P. (1982): *The uptake and translocation of tri- and hexavalent chromium and effects on the growth of Oat in flowing nutrient solution and soil*, «New Phytologist», Vol. 92, 3, pp. 381-390.

MIMMO T., CAVANI L., REGGIANI R., MARZADORI C., GESSA C. (2008): *Interactions of organic and inorganic chromium species with Ca-polygalacturonate*, «Biology and Fertility of Soil», Vol. 44, 3, pp. 521-526.

MORDENTI A., PIVA G. (1997): *Chromium in animal nutrition and possible effects on human health*, in *Chromium Environmental Issues*, a cura di Canali S., Tittarelli F., Sequi P., Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 131- 151.

OFFENBACHER E.G., SPENCER H., DOWLING H.J. (1986): *Metabolic chromium balances in men*, «The American Journal of Clinical Nutrition», Vol. 44, pp. 77-82.

PALMER C. D., WITTBRODT P. R. (1991): *Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites*, «Environmental Health Perspectives» Vol. 92, pp. 25- 40.

PECHOVA A., PAVLATA L. (2007): *CHROMIUM AS AN ESSENTIAL NUTRIENT: A REVIEW*, «VETERINARNI MEDICINA», 52, pp. 1-18.

SANTOPRETE G. (1997): *Total chromium content in foodstuffs and evaluation of the average amount of chromium uptake*, in *Chromium*

Environmental Issues, a cura di Canali S., Tittarelli F., Sequi P., Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 153-179.

SAUERBECK D. R. (1991): *Plant, element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge*, «Water, Air and Soil Pollution», Vol. 57-58, 1, pp. 227-237.

SCHWARZ K., MERTZ W. (1959): *Chromium (III) and the glucose tolerance factor*, «Archives of Biochemistry and Biophysics», 85, pp. 292-295.

SHANKER A. K., CERVANTES C., LOZA-TAVERA H., AVUDAINAYAMA S. (2005): *Chromium Toxicity in Plants*, «Environment International», Vol. 31, 5, pp. 739-753.

SILVA S. (1977): *Impiego di concimi organici a base di cuoio torrefatto, determinazione delle concentrazioni di cromo nei vegetali e valutazione delle possibilità di inquinamento delle falde freatiche*, in «Annali della Facoltà di Agraria dell'Università Cattolica del Sacro Cuore, Sede di Piacenza», Vol. 17, pp. 1-38.

SILVA S., BEGHI B. (1979): *Problemi inerenti l'impiego di concimi organici contenenti cromo*, in «Annali della Facoltà di Agraria dell'Università Cattolica del Sacro Cuore, Sede di Piacenza», Vol. 19, pp. 31-47.

SILVA S., BAFFI C., BEONE G.M. (1997): *Agronomical trials with the use of chromium-containing fertilizers* in *Chromium Environmental Issues*, a cura di Canali S., Tittarelli F., Sequi P., Franco-Angeli Editore, Bologna, pp. 83-100.

SKEFFINGTON R. A., SHEWRY P.R., PETERSEN P.J. (1976): *Chromium Uptake and Transport in Barley Seedlings (Hordeum vulgare)*, «Planta», Vol. 132, 3, pp. 209-214.

VINCENT J.B. (2000): *The biochemistry of chromium*, «The Journal of Nutrition», Vol. 130, 4, pp. 715-718.

VINCENT J.B. (2004): *Recent advances in the nutritional biochemistry of trivalent chromium*, «Proceedings of the Nutrition Society», Vol. 63, 1, pp. 41-47.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION), REGIONAL OFFICE FOR EUROPE (2000): *Inorganic pollutants*, in *Air quality guide-lines for Europe*, Seconda Edizione, WHO Regional Publications, European Series, No. 91, Copenhagen, pp. 123-135.

ZAYED A., LYTLE C.M., QIAN J. H., TERRY N. (1998): *Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops*, «Planta», Vol. 206, 2, pp. 293-299.

ZAYED A.M., TERRY N. (2003): *Chromium in the environment: factors affecting biological remediation*, «Plant and Soil», Vol. 249, 1, pp. 139-156.

LIVIANA LEITA¹ & ALJA MARGON

Il cromo nel suolo e nelle acque

L'attenta disamina della corposa produzione bibliografica sul comportamento del cromo (Cr) nell'ambiente, sui meccanismi che regolano quelle dinamiche di interazione con i componenti degli ecosistemi che ad oggi hanno portato a stabilire l'essenzialità o tossicità per le forme di vita, mette in luce importanti discrepanze tra risultati di ricerche e sperimentazioni condotte frequentemente nell'ambito di specificità in definite discipline che difficilmente interloquiscono. L'accostarsi con intento critico all'indagine bibliografica induce ragionevolmente a ritenere che la maggior parte delle informazioni scientifiche disponibili, seppure interessanti singolarmente nella specificità di indagine, non possano fornire elementi di utilità nella valutazione dell'insieme di processi che portano a stabilire se e in che misura il Cr sia necessario, utile o dannoso per l'agricoltura, l'ambiente, la salute. Gli stessi documenti (es. USEPA, WHO, EFSA), ai quali si vuol fare riferimento in consessi consultivi con finalità normative, risultano essere un confuso coacervo di informazione che per certi versi potrebbero invece trovare ragionevole e preziosa utilità qualora il faticoso lavoro di raccolta ed articolazione di risultati di lavori scientifici fosse coniugato alla capacità critica necessaria per discernere il superfluo dal necessario, il superficiale dall'attendibile, l'esercizio dal metodo scientifico, logico, che porta a comprendere e stabilire se, come e quando il Cr debba ritenersi essenziale, inerte o dannoso per gli ecosistemi e per la salute umana ed animale. Se è comunque assodato che il CrVI è sempre e comunque tossico per ogni espressione di vita, l'azione del CrIII presenta ancora molte perplessità nel merito.

A differenza del CrVI le cui vie di assorbimento coinvolgono direttamente i cicli metabolici (assorbimento attivo), il CrIII sembra accedere nei cicli metabolici quasi esclusivamente per via passiva, cioè in virtù del gradiente di concentrazione presente all'interfaccia soluzione/parete cellulare. In pratica, analogamente a quanto avviene nei processi di uptake, il metallo diventa pericoloso qualora le condizioni ambientali ne favoriscono la solubilità nel sistema suolo, ad esempio, ma diventa "tossico" solo se e quando danneggia le vie metaboliche dell'organismo.

¹ Dirigente di ricerca del CRA – Centro per lo Studio delle Relazioni tra Pianta e Suolo, sede di Gorizia, via Trieste, 23, 34170 Gorizia

Lo studio e la valutazione del comportamento del Cr nel suolo, insieme nodale degli ecosistemi, rappresentano elementi essenziali ai fini della comprensione dell'impatto sull'ambiente e, conseguentemente sulla salute, che tale elemento esercita.

GENESI ED EVOLUZIONE DEL CROMO NEL SUOLO

Sebbene livelli di CrVI di origine naturale siano stati trovati in terreni ed in acque sotterranee in aree limitate del pianeta, è certamente condivisibile l'asserzione di illustri personalità del mondo scientifico (*i.e.* Bartlett et al 1976, Palmer and Puls 1994) secondo la quale il CrVI viene sostanzialmente apportato ai terreni da fonti esterne ed in effetti, nel corso dell'ultimo ventennio, la maggior parte della produzione scientifica e tecnica sul tema riguarda approcci, tecniche e processi di bonifica di suoli in aree contaminate dall'uomo, frequentemente suoli che vengono definiti tali per convenzione, che paiono distanti dalle caratteristiche proprie di un suolo, agrario in particolare.

Va premesso che reazioni chimiche, fisiche, biochimiche, biologiche avvengono all'interfaccia solido-liquido *in primis*. Tenuto presente che il CrVI è termodinamicamente metastabile qualora presente nella soluzione interstiziale del terreno e che, essendo presente come ossianione, è preferenzialmente repulso dalle superfici colloidali a prevalente dispersione di carica negativa, che il cromato in fase acquosa viene rapidamente ridotto in condizioni "naturali" (il potenziale redox CrVI *vs.* CrIII favorisce la riduzione in un vasto intervallo di pH) c'è da chiedersi quale sia l'origine del CrVI in terreni.

I suoli in questione, sostanzialmente minerali, si sono formati dall'evoluzione del substrato geologico costituito da rocce metamorfiche, ofioliti (serpentinici) in cui prevalgono cromite (ossidi Fe-CrIII) e birnessite (ossidi misti Mn(II)/Mn(IV)). Nella figura 1 viene riportata la distribuzione del contenuto "naturale" di cromo totale nei suoli in Europa (Lado et al., 2008) ed appare evidente che, per quanto riguarda l'Italia, la quantità maggiore si riscontra proprio in quei suoli che si sono generati ed evoluti sul substrato geologico in cui prevale la cromite.

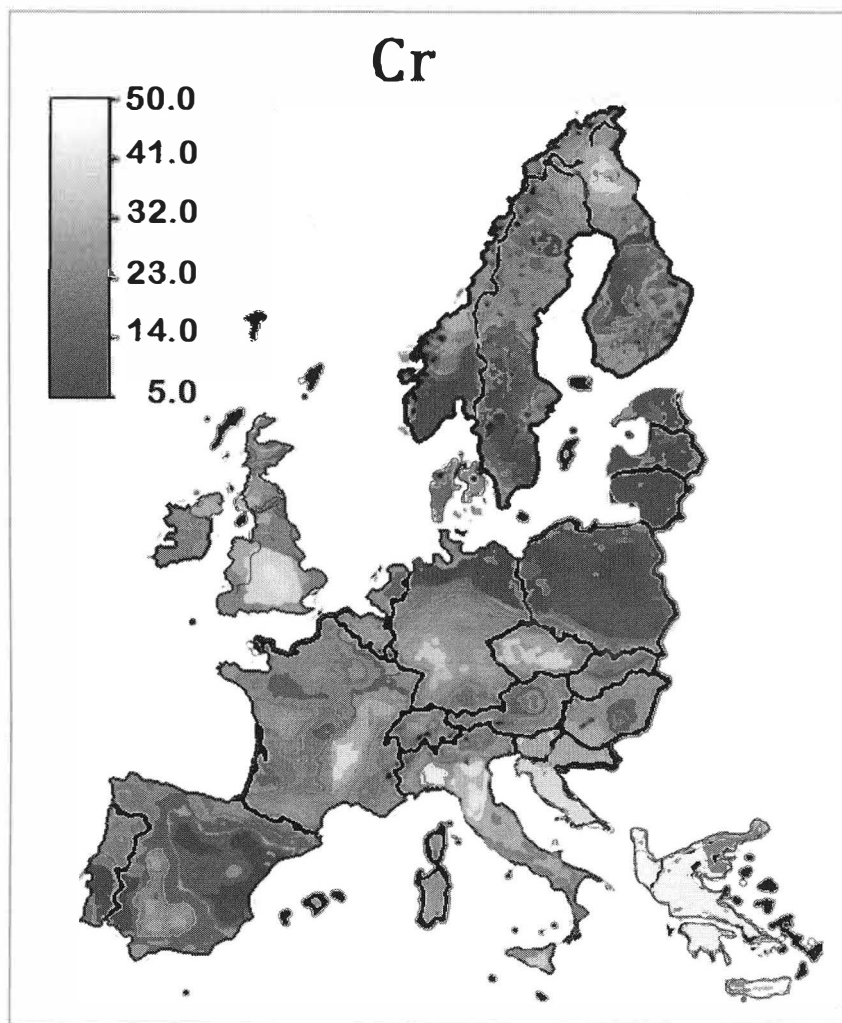


Figura 1 - Mappa del contenuto naturale di cromo nei suoli in Europa (Lado et al. 2008, modificata)

La percentuale di Cr(III) nella soluzione interstiziale di suoli "serpentinitici" varia da 0,003 a <1% del contenuto totale di Cr nel suolo. Può essere possibile che, in presenza di ossidi di manganese, il cromo trivalente solubile si ossidi a cromo esavalente. Va tuttavia sottolineato che tale eventualità si concretizza molto raramente ed in condizioni geoambientali decisamente particolari, estranee comunque all'ambiente tipicamente mediterraneo ed ai relativi suoli. Tuttavia, qualora

presente, il CrVI nella soluzione interstiziale segue vie di precipitazione e dissoluzione all'interfaccia solido-liquido che ne favoriscono la riduzione a CrIII sia attraverso processi abiotici che biotici. Nonostante la riduzione di CrVI sia favorita nel intervallo di pH del suolo 3-9, sperimentazioni in laboratorio hanno messo in evidenza che lo ione cromato può venire trattenuto sulle superfici di ossidi amorfi di ferro/alluminio con meccanismo di adsorbimento specifico. Trasponendo tali risultati alla realtà suolo, è ragionevole quindi supporre che una frazione di CrVI presente nella soluzione interstiziale possa venire trattenuta dalle superfici colloidali minerali, rallentando in tal modo la cinetica di riduzione del metallo, ma riducendo nel contempo la sua mobilità. Questo processo potrebbe fornire un primo spunto di riflessione per fornire la risposta nella prevalente mineralizzazione o degradazione al fatto che si riscontri CrVI in suoli apparentemente naturali. Va da sé tuttavia che le caratteristiche di ogni suolo determinano la capacità di ridurre il CrVI e va affermato con decisione che la maggior parte dei suoli del pianeta esplicano tale capacità. I processi naturali di attenuazione (*"natural attenuation"*) della contaminazione si basano proprio sulle capacità dei suoli di esplicitare le proprietà di filtro e di bioreattore. La riduzione del CrVI nel suolo coinvolge collettivamente molti fattori, ad iniziare dal pH, dalla granulometria, e dall'effetto combinato di sorgenti naturali donatrici di elettroni quali ferro-ferroso, sostanze organiche, oppure superfici minerali catalitiche, umoenzimi. E' interessante ricordare che l'apporto al suolo di sostanza organica esogena (es. ammendanti organici, alcuni minerali tipo le zeoliti vengono proposte come ammendanti inorganici) è annoverato tra le strategie di bonifica di suolo contaminato più accreditate per ridurre il CrVI. A prescindere dalla riconosciuta capacità di riduzione da parte delle sostanze umiche, l'azione della biomassa microbica del suolo rappresenta certamente uno step molto importante nel processo di riduzione. La biomassa microbica, seppure rappresenti quantitativamente solo una piccola frazione (circa 1-3%) della sostanza organica del suolo, controlla la maggior parte dei processi coinvolti nella trasformazione degli elementi nutritivi e contaminanti. Solfuri e composti ferrosi, prodotti dell'attività microbica, riducono il cromato, tanto che la magnificazione della biomassa microbica autoctona o selezionata ed apportata al suolo è la pratica utilizzata negli interventi di "bioreclamazione" di suoli contaminati (Desjardin et al, 2002).

Appare allora evidente che nel suolo, agrario in particolare, i meccanismi chimici fisici e biologici che tipicamente avvengono, portano a ridurre/eliminare il rischio del trasferimento del CrVI in acque naturali

o nelle piante. A riprova di ciò, si consideri che la matrice orogenica della dorsale appenninica, in particolare quella ligure, è caratterizzata da stratificazioni metamorfiche ofiolitiche (serpentin, di cromiti e binessiti nel particolare) e che indagini condotte sulla caratterizzazione dei suoli, ben strutturati e con una buona dotazione di sostanza organica, hanno evidenziato contenuti di CrIII trivalente, non CrVI.

Va comunque fatto presente che la capacità di ogni suolo di ridurre il CrVI non è illimitata e che certamente la attenuazione naturale si riduce in risposta al consumo di sostanza organica a cui il suolo va incontro. I terreni contaminati, ricettacoli di rifiuti contenenti importanti quantità di CrVI che persiste nel suolo (se suolo si può ancora definire) rappresentano un esempio emblematico di degradazione.

A differenza dello ione cromato, teoricamente solubile e mobile, ma con persistenza effimera nel suolo, il CrIII è invece stabile sia per la facilità di formazione di composti polinucleati che precipitano come tali che di ossidi ed idrossidi misti con Fe/Al, che di complessi stabili con sostanze umiche e non e tale stabilità è stata confermata in un panorama molto vasto e diversificato di suoli e situazioni ambientali.

La solubilità del CrIII, in percentuale media <1% sul contenuto totale può venire favorita dall'azione chelante di composti a basso peso molecolare, quali acidi carbossilici o amminoacidi, di composti presenti in essudati radicali in particolare. Va da sé che l'assorbimento del metallo in forma trivalente può avvenire (esistono piante che ne assimilano poco e altre che ne assimilano di più, in buona percentuale compartimentato nell'apparato radicale) per via passiva a livello radicale e segue dinamiche specifiche nella specificità della fisiologia vegetale, argomento che esula dal tema affidato. In concomitanza, va anche fatto doverosamente presente che è dimostrato che la percentuale di solubilità del cromo nel suolo si riduce significativamente, anche in rapporto alla sua bioaccessibilità, in risposta al processo di "invecchiamento" (aging) del suolo stesso che porta alla clusterizzazione del metallo e quindi alla sua immobilizzazione.

CROMO ESAVALENTE NELLE ACQUE

Se i suoli dell'area appenninica ligure non contengono Cr esavalente, concentrazioni che eccedono la soglia stabilita dal WHO (50 ppb) sono state invece trovate nelle acque naturali profonde e superficiali così come concentrazioni superiori sono state riscontrate nelle acque sotterranee delle zone di Paesi nei quali sono note composizioni del tutto anomale di certi suoli. Secondo quanto riportato dalla letteratura specifica, la

dissoluzione della cromite, di per sé roccia compatta e difficilmente attaccabile, viene facilitata dalla presenza di birnessite incuneata nelle fessure nel minerale, e quindi si verificano, in assenza di suoli, quelle condizioni di ossidazione che facilitano la formazione di Cr esavalente e la conseguente sua percolazione verso le acque di falda.

Premesso che la presenza naturale di CrVI in acque superficiali è fenomeno raro, che le condizioni ambientali e le caratteristiche chimico-fisiche delle acque portano alla naturale riduzione del bi/cromato, sono emersi risultati di indagini ambientali che hanno evidenziato la presenza di CrVI in acque fluviali. Sulla base di risultati di alcuni recenti studi, è possibile ipotizzare che la sostanza organica disciolta (DOM) agisca nel duplice ruolo i) di sorgente riducente attraverso i gruppi funzionali donatori di elettroni ii) e di matrice di reazione supramolecolare, cioè forma strutture micellari "host-guest" che potrebbero ridurre la cinetica di riduzione.

Appare ora utile fare cenno ad alcuni importanti riferimenti normativi allo scopo di chiarire un panorama legislativo piuttosto bizzarro.

In materia ambientale, in Italia, vige quanto sancito dal D.Lgs. 152/06 e s.m.i ; vengono posti limiti:

- 1) per le acque sotterranee siti contaminati (allegato V parte 4 tabella 2): cromo VI 5 µg/l; cromo totale 50 µg/l.
- 2) per le acque di scarico (tabella 3 allegato V parte III): cromo totale 2 mg/l - scarico in acque superficiali, 4 mg/l - scarico in fognatura; cromo VI 0,2 mg/l - scarico in acque superficiali, 0,2 mg/l - scarico in fognatura);
- 3) acque superficiali a specifica destinazione (allegato 2 parte III: tabella 1/a); acque superficiali destinate ad uso potabile: 0,05 mg/l cromo totale; (tabella 1/b qualità delle acque idonee alla vita dei pesci: cromo totale 20 µg/l acque per salmonidi, 10 µg/l acque per ciprinidi).

In materia sanitaria viene stabilita la soglia per acque potabili e minerali, secondo quanto segue:

- acque potabili dlgs. 31/01 : cromo totale 50 µg/l
- acque minerali D.M. 29/012/2003: cromo totale 50 µg/l

A livello internazionale, si fa riferimento a quanto stabilito dall'organizzazione mondiale della sanità (WHO 1996) e l'agenzia statunitense per la protezione dell' ambiente (USEPA 1998) che pongono il limite di 50 µg/l CrVI (969 nM) e 100 µg/l cromo totale, rispettivamente, per quanto concerne la qualità delle acque naturali

A fronte delle soglie imposte per le acque, pare curioso soffermarsi a riflettere su un paradosso normativo italiano e chiedersi quali siano stati i criteri adottati dal legislatore nel sancire che un terreno agrario non può ricevere fanghi biologici (così preziosi per mantenere ed ottimizzare il patrimonio della fertilità) qualora il suo potere ossidante superi $1\mu\text{M}$ di CrVI (i.e. $52\text{ }\mu\text{g/l}$) (dlgs 99/92). A prescindere dal fatto che i suoli italiani (e non solo) sono assolutamente adempienti non avendo caratteristiche tali da causare ossidazione di ioni cromito in cromato, è quantomeno sorprendente constatare che il limite imposto di cromo esavalente presente in un suolo agrario sia appena superiore a quello che stabilisce la qualità dell'acqua potabile!

BIBLIOGRAFIA

BARTLETT, R.J., KIMBLE, J.M., (1976): *Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms*, «Journal of Environmental Quality», 5, pp. 383-386.

DESJARDIN, V., BAYARD, R., HUCK, N., MANCEAU, A., GOURDON, R. (2002): *Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils*, «Waste Management», 22, pp. 195-200.

LADO, L.R., HENGL, T., REUTER, H.I. (2008): *Heavy metals in European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS geochemical database*, «Geoderma», 148, pp. 189-199.

PALMER, C.D., PULS, R.W. (1994): *Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils (U.S. EPA/540/S-94/505)*, Environmental Protection Agency, Cincinnati.

La riforma legislativa comunitaria

La produzione e la commercializzazione dei fertilizzanti in Europa è normata dal Regolamento CE n. 2003 del Parlamento europeo e del Consiglio del 13 ottobre 2003 relativo ai concimi. Si tratta di un Regolamento che, tuttavia, si limita a normare i soli concimi minerali e gli agenti chelanti e complessanti. Pertanto è un Regolamento che esclude tutti i concimi organici, i concimi organo-minerali, gli ammendanti, i correttivi, i substrati di coltivazione, i biostimolanti, cioè una quantità enorme di tipologie di fertilizzanti correntemente impiegati in agricoltura. Queste ultime categorie, non normate dal Reg. CE 2003/2003, sono lasciate alle norme nazionali, laddove esistano, e in Italia precisamente al Decreto legislativo 29 aprile 2010 n. 75 (D.Lgs. 75/2010). Per questa forte lacuna dell'attuale normativa comunitaria che impedisce a tutti i fertilizzanti di potere essere commercializzati all'interno degli attuali 27 Paesi che compongono l'Unione Europea rispondendo ad una unica norma, dal 2011 è iniziato un lavoro di profonda revisione del Reg. CE 2003/2003.

La prima bozza di revisione del regolamento CE 2003/2003, in corso di stesura a Bruxelles presso la Commissione Europea "Enterprise and Industry Directorate-General - Chemicals, metals, mechanical, electrical and construction industries; Raw materials; Chemicals - Classification & Labelling, Specific Products, Competitiveness", si prevede che possa vedere la luce a fine 2013. Il nuovo regolamento "**Regulation on fertilisers, liming materials, soil improvers, growing media and biostimulants**", questo verosimilmente il titolo, sarà costituito da un articolato (parte generale centrale) e da allegati (parti più specifiche relative alle diverse categorie di prodotti).

I fertilizzanti inseriti negli allegati, e che quindi avranno tutti i requisiti per potere essere immessi sul mercato, dovranno rispondere a precisi requisiti di efficacia agronomica e di sicurezza per l'uomo e per l'ambiente: i principi fondanti e ispiratori la norma ricalcano gli stessi dell'attuale normativa nazionale italiana (D.Lgs. 29 aprile 2010, n. 75).

Con riferimento alla Giornata di Studio "I concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate" si

¹ Dipartimento di Scienze Agrarie, Scuola di Agraria e Medicina Veterinaria, *Alma Mater Studiorum* Università di Bologna, Viale Fanin 44, I-40127 Bologna

può prevedere che i prodotti ottenuti dai processi di lavorazione di tali residui vadano a collocarsi nella categoria dei “concimi organici azotati”, analogamente a quanto oggi è previsto dal D.Lgs. 29 aprile 2010, n. 75. Una tipologia di concimi che è da sempre molto apprezzata dagli agricoltori per le loro caratteristiche agronomiche di prodotti contenenti azoto a lento rilascio (Ciavatta e Sequi, 1989a; Ciavatta et al., 1989; Govi et al., 1996; Benedetti e Ciavatta, 1998; Ciavatta e Gessa, 1997; Silva et al., 1997; Ciavatta e Cecchini, 2002; Cavani e Ciavatta, 2004; Ramieri et al., 2004a; 2004b; Ciavatta et al., 2012).

LE SOSTANZE INDESIDERATE

In merito al delicato aspetto della presenza nei fertilizzanti di sostanze indesiderate, contaminanti organici e inorganici, dell'argomento si è occupato *ad hoc* il working group 3 “Contaminants, Hygiene and other Risks” (uno dei quattro working groups appositamente costituiti su specifiche tematiche).

Per quanto concerne i **contaminanti organici**, la proposta più accreditata è quella di individuare dei *markers* (per esempio potrebbe trattarsi dei policlorobifenili, PCBs, 7 cogeneri) che in via preliminare, in tempi rapidi e a basso costo d'analisi dovrebbero consentire di segnalare la presenza nel fertilizzante di possibili materiali inquinanti anche caratterizzati di maggiore pericolosità (per es. diossine, furani). Solo a seguito di positività di questa sorta di test si procederebbe ad ulteriori indagini più accurate e costose.

Per quanto riguarda i **contaminanti inorganici**, fondamentalmente si tratta di metalli pesanti, da subito è emersa la volontà comune di escludere i microelementi metallici dagli elementi che non hanno funzione biochimica conosciuta nei vegetali quali il cadmio (Cd), il nichel (Ni), il piombo (Pb), l'arsenico (As), il mercurio (Hg) e il cromo esavalente (Cr VI). Si è cioè convenuto di creare una sorta di lista negativa (“black list”) con tali sei metalli e per i quali saranno fissati valori massimi di concentrazione ammissibile nei fertilizzanti. Per i microelementi rame (Cu) e zinco (Zn), opportunamente esclusi dalla “black list”, saranno comunque fissati limiti di concentrazione, anche se sarebbe parsa più razionale la proposta di imporne la dichiarazione in etichetta oltre una certa concentrazione (per es. 100 mg/kg). Tuttavia, la necessità di consentire una distinzione tra prodotto fertilizzante e agrofarmaco (sono a tutti noti i casi di uso della norma sui fertilizzanti per bypassare le più severe norme di commercializzazione per gli agrofarmaci) ha spinto a

formulare la richiesta di imporre un limite massimo di contenuto per il rame e anche per lo zinco.

IL CASO DEL CROMO

Nel caso specifico del cromo, elemento che interessa particolarmente il nostro Paese per l'importante presenza sul territorio di produttori di fertilizzanti organici e organo-minerali che utilizzano materie prime sottoprodotti derivanti dal recupero e trattamento di residui di conceria (rasature, croste, rifili, fanghi proteici) (Ciavatta et al., 2012), la situazione attuale non è ancora definita. La posizione italiana, supportata soprattutto da Germania e Polonia, è sempre stata quella di fissare un limite di concentrazione solo per il **cromo esavalente** per tutti i fertilizzanti. Posizione che trova la sua essenza nella letteratura scientifica e anche da norme vigenti in altri Paesi, come ad esempio negli Stati Uniti d'America (US-EPA 503 Rule, Land Application of Biosolids).

Le motivazioni della nostra richiesta sono molto chiare: il **cromo trivalente** è un micronutriente per l'uomo e gli animali (Mordenti e Piva, 1997; Ducros, 1997; Santoprete, 1997), non è mobile nella fase liquida del terreno e ha un basso coefficiente di traslocazione dal suolo alla pianta (Prüß, 1997) che lo rende non pericoloso nel suolo e quindi la sua presenza anche nei fertilizzanti e nei biosolidi più in generale non è motivo di preoccupazione (Ciavatta e Sequi, 1989b; Bartlett, 1997; Ciavatta et al., 2012; Giacometti et al., 2011); il **cromo esavalente** non è un micronutriente, è cancerogeno, è mobile nella fase liquida del terreno ed ha un elevato coefficiente di traslocazione dal terreno alla pianta (Nriagu e Nieboer, 1988; Bories, 1997). Inoltre, non vi è alcuna correlazione tra la potenziale presenza di cromo esavalente e la concentrazione di cromo totale. Il contenuto di cromo trivalente è pertanto insignificante in relazione alla tossicità nei suoli e quindi non si reputa necessario fissare alcun valore limite nei prodotti fertilizzanti (Ciavatta, 1992 us.).

Al momento a Bruxelles trova tutti d'accordo per fissare un limite di cromo esavalente per la categoria dei concimi minerali. Questa posizione era stata peraltro già chiaramente espressa dalla "European Commission - Enterprise and Industry Directorate-General - Chemicals, Metals, Forest-based & Textile Industries, indirizzato al "Working Group on Fertilisers" in un documento del novembre 2007 nel quale si riportava a proposito di possibili limiti di concentrazione di metalli pesanti nei fertilizzanti *"The targeted substances are: arsenic, cadmium, chromium VI, lead, mercury and nickel. For chromium, it is only the Cr VI content*

which is harmful and which should therefore be limited". Pertanto, in sede europea la posizione era già molto chiara e netta e pienamente rispondente a criteri scientifici sulla chimica del cromo nel sistema suolo-pianta al momento della discussione per i concimi minerali. Per i restanti fertilizzanti (organici, organo-minerali, ammendanti, substrati di coltivazione, biostimolanti), invece, da parte di taluni Paesi c'è stata sorprendentemente la richiesta di fissare un limite per il cromo totale, cioè sull'aliquota data dalla sommatoria di cromo trivalente e di cromo esavalente, non rendendosi conto che una simile richiesta non tutelerebbe affatto il consumatore dalla presenza di cromo esavalente. Un siffatto limite, infatti, permetterebbe tranquillamente la commercializzazione di fertilizzanti contenenti anche decine di mg/kg di cromo esavalente nel totale rispetto delle norme europee, semplicemente perché il prodotto ha una concentrazione di cromo totale inferiore alla soglia fissata per legge (sic!). La proposta, a dir poco bizzarra, prende le mosse dal presupposto, doppiamente sbagliato, che nei fertilizzanti a base organica non sarebbe possibile la presenza di composti del cromo esavalente (cromati e bicromati) perché la sostanza organica *sic et simpliciter* sarebbe sempre e comunque in grado di ridurlo a cromo trivalente. Si ricorda che è solo nel suolo che il cromo esavalente può essere rapidamente ridotto a cromo trivalente in presenza di sostanza organica. Infatti, il cromo esavalente, essendo un forte ossidante, può essere facilmente ridotto a cromo trivalente in presenza di vari donatori di elettroni, come ad esempio la sostanza organica fresca e umificata dall'attività della biomassa microbica sia per via diretta che indiretta (Bartlett., 1997; Leita et al., 2011). In assenza di suolo, la semplice presenza di sostanza organica, come avviene nei fertilizzanti a base organica (compost, substrati di coltivazione, ecc.), e una bassa attività microbiologica (per esempio nei concimi organici), non sono una condizione sufficiente per garantire la riduzione del cromo esavalente a cromo trivalente.

Per questo motivo, la sicurezza nei confronti delle produzioni vegetali, delle catene alimentari e la tutela dell'ambiente potrebbero essere efficacemente garantite solo con fertilizzanti non contenenti quantità rilevabili di cromo esavalente (per es. < 2 mg/kg). La presenza di cromo esavalente in materiali contenenti carbonio organico, sia di origine vegetale sia animale, significherebbe comunque che tali prodotti sarebbero inquinati e quindi tassativamente da escludere in agricoltura, qualsiasi possa essere il loro impiego.

BIBLIOGRAFIA

BARTLETT R.J. (1997): *Chromium redox mechanisms in soils: should we worry about Cr(VI)?*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 01-21.

BENEDETTI A., CIAVATTA C. (1998): *Cuoio idrolizzato e/o torrefatto*. In: A. Benedetti e P. Sequi (a cura di), *I Fertilizzanti Organici - Quaderni PANDA* Cap. V, Edizioni L'Informatore Agrario, Verona, pp. 49-66.

BORIES G. (1997): *Bioavailability of chromium: transfer in the food chain and toxicological issues*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 21-38.

CAVANI L., CIAVATTA C. (2004): *Ritenzione idrica in concimi a base di gelatina per uso agricolo*, L'Informatore Agrario, 33, pp. 77-78.

CIAVATTA C. (1992): *Cromo nel terreno: nessun rischio per l'ambiente*, Terra & Vita, 33, pp. 62-63.

CIAVATTA C., GESSA C. (1997): *Chromium-containing fertilizers and their production*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 63-82.

CIAVATTA C., CECCHINI M. (2002): *Effetto su barbabietola dei concimi a base di cuoio e dell'irrigazione*, L'Informatore Agrario, 50, pp. 33-34.

CIAVATTA C., SEQUI P. (1989a): *L'utilizzazione agronomica dei concimi a base di cuoio torrefatto*, Bologna Agricola, 42(6), pp. 21-23.

CIAVATTA C., SEQUI P. (1989b): *Evaluation of chromium release during the decomposition of leather meal fertilizers applied to the soil*, Fert. Res., 19, pp. 7-11.

CIAVATTA C., VITTORI ANTISARI L., SEQUI P. (1989): *Caratteristiche dei principali concimi a base di cuoio torrefatto disponibili in Italia*, Agricoltura Mediterranea, 119, pp. 66-73.

CIAVATTA C., MANOLI C., CAVANI L., FRANCESCHI C., SEQUI P. (2012): *Chromium-containing organic fertilizers from tanned hides and skins: a review on chemical, environmental, agronomical and legislative aspects*, J. Environ. Protection, 3, pp. 1532-1541.

DECRETO LEGISLATIVO 29 aprile 2010, n. 75. *Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n.121 del 26 maggio 2010.

DUCROS V. (1997): *Chromium metabolism in humans*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 181-194.

GIACOMETTI C., CAVANI L., GIOACCHINI P., CIAVATTA C., MARZADORI C. (2011): *Soil application of tannery land plaster: effects on nitrogen*

mineralization and soil biochemical properties, Appl. Environ. Soil Sci., 2012, pp. 1-9.

GOVI M., CIAVATTA C., SRTTI L., BONORETTI G., GESSA C. (1996): *Influence of leather meal fertilizer on soil organic matter: A laboratory study*, Fert. Res., 44, pp. 65-72.

LEITA L., MARGON A., SINICCO T., MONDINI C. (2011): *Glucose promotes the reduction of hexavalent chromium in soil*, Geoderma, 164(3-4), pp. 122-127.

MORDENTI A., PIVA G. (1997): *Chromium in animal nutrition and possible effects on human health*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 131-152.

NRIAGU J.O., NIEBORER E. (1988): *Chromium in the Natural and Human Environments*, Advances in Environ. Sci. Technol., Wiley-Interscience, 1st Ed, pp. 571.

PRÜESS A. (1997): *Mobile (NH_4NO_3 -extractable chromium and others trace elements in soils based on the standard DIN 19730*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 21-38.

RAMIERI N.A., MARZADORI C., CIAVATTA C. (2004a): *Disponibilità di azoto minerale in suoli fertilizzati con concimi a base di cuoio e pelli idrolizzati*, L'Informatore Agrario, 26, pp. 43-46.

RAMIERI N.A., MARZADORI C., CIAVATTA C. (2004b): *Ruolo della temperatura sui concimi a base di gelatina per uso agricolo*, L'Informatore Agrario, 37, pp. 35-40.

REGOLAMENTO (CE) n. 2003/2003 *del Parlamento europeo e del Consiglio del 13 ottobre 2003 relativo ai concimi*. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea L 304/1 del 21 novembre 2003.

SANTOPRETE G. (1997): *Total chromium content in foodstuffs and evaluation of the average amount of chromium uptake*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 153-180.

SILVA S., BAFFI C., BEONE G.M. (1997): *Agronomical trials with the use of chromium-containing fertilizers*. In: Canali S., Tittarelli F., Sequi P. (Editors), *Chromium Environmental Issues*, FrancoAngeli, Milano, pp. 83-100.

US-EPA 503 *Rule, Land application of Biosolids - Code of Federal Regulations (CFR), Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge*, Environment Protection Agency, Title 40 (Protection of Environment), Part 503, 2010.

ANGELO BORRINI¹ & GUALTIERO MORI²

I fanghi proteici conciare

La problematica del trattamento e dello smaltimento dei fanghi, prodotti dai processi di depurazione delle acque reflue urbane, assume una sempre maggiore importanza sia a livello nazionale che internazionale. Questo dovrebbe spingere i diversi *stakeholder* coinvolti sia nei processi di regolamentazione (legislativi), che di gestione e controllo, a definire più specifiche e plausibili strategie, supportate da valide evidenze tecnico scientifiche, che se da una parte ne limitino la produzione, dall'altra ne favoriscano l'immissione (previo la verifica dell'opportuna idoneità) in più virtuosi circuiti di riutilizzo diretto e/o trasformazione in prodotti derivati.

LO SCENARIO NORMATIVO

Nella Comunità Europea la progressiva attuazione della Direttiva 91/271/CEE, concernente il trattamento delle acque reflue urbane, comporta un costante aumento dei quantitativi di fanghi originati dai processi di depurazione. Secondo i dati forniti alla Commissione Europea per il periodo 2003-2006 (MILIEU Ltd, 2010), circa 10 milioni di tonnellate di fanghi di depurazione (come sostanza secca) sono stati prodotti nell'Unione europea: 8,7 milioni nella UE-15 e ulteriori 1,2 milioni per i 12 nuovi Stati membri.

La Direttiva in Italia è stata recepita prima dal D. Lgs. 152/99 e successivamente dal D. Lgs. 152/06. Attualmente il destino finale di smaltimento e/o riutilizzo dei fanghi avviene secondo le seguenti modalità, riconosciute e indicate nelle normative:

- lo smaltimento in discarica;
- l'incenerimento da soli o il co-incenerimento con i rifiuti;
- l'inserimento nella produzione di laterizi, asfalti, calcestruzzi;
- il riutilizzo in agricoltura tal quali o previo compostaggio;

In Italia i fanghi sono considerati, in generale, un rifiuto e il loro prevalente destino è ancora rappresentato dallo smaltimento in discarica.

¹ Direttore - Consorzio Cuoioedepur SpA - ² Responsabile di Processo - Consorzio Cuoioedepur SpA

I cambiamenti delle condizioni al contorno, così come i sempre maggiori quantitativi prodotti in conseguenza del numero crescente di impianti di depurazione, le normative più restrittive sullo smaltimento in discarica, hanno portato a considerare con sempre maggiore attenzione le possibilità di riutilizzo dei fanghi e/o l'impiego di nuove tecnologie di depurazione che consentono di ridurre la produzione.

A livello comunitario (MILIEU Ltd, 2010), circa il 37% di questi fanghi (3,6 milioni di t di sostanza secca), è stato riciclato in agricoltura. Tuttavia, la percentuale dei fanghi destinati all'agricoltura varia notevolmente tra i diversi Stati membri nonché nelle varie regioni.

In Italia nello specifico, si è raggiunta una percentuale di riutilizzo del 32% nel 2003 (APAT, 2007) a cui è seguita una notevole flessione fino a circa il 18% nel 2006 (MILIEU Ltd, 2010).

I dati sull'utilizzo dei fanghi in agricoltura, a livello nazionale, sono acquisiti dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e trasmessi alla Commissione Europea, in adempimento degli obblighi derivanti dall'attuazione della Direttiva 86/278/CEE.

La norma nazionale che definisce le condizioni che devono essere verificate per l'utilizzazione dei fanghi in agricoltura è il D.Lgs. n. 99 del 27 gennaio 1992 che recepisce la Direttiva comunitaria 86/278/CEE. Il Decreto in particolare fissa:

- i valori limite di concentrazione per alcuni metalli pesanti che devono essere rispettati nei suoli e nei fanghi;
- le caratteristiche agronomiche e microbiologiche dei fanghi (i limiti inferiori di concentrazione di carbonio organico, fosforo e azoto totale, i valori massimi di Salmonella);
- le quantità massime dei fanghi che possono essere applicati sui terreni.

In alcune regioni sono state emanate norme tecniche più specifiche che disciplinano ulteriormente la materia.

Il riutilizzo agronomico dei fanghi diretto o previo compostaggio, è una valida soluzione al problema dello smaltimento dei fanghi di depurazione e assume notevole interesse per l'efficacia agronomica ed economica in quanto sostituisce, in tutto o in parte, la concimazione chimica o altri tipi di concimazione organica. Per evitare qualsiasi situazione di rischio per l'ambiente e la salute della popolazione deve però essere correttamente praticato il pieno rispetto della normativa, in particolare per quanto riguarda l'effettuazione dei controlli sui suoli e sui fanghi. Si può inoltre

affermare che attraverso l'impiego di questi fanghi, si possono ottenere ottime rese delle coltivazioni e contemporaneamente incrementare le caratteristiche di fertilità dei suoli, in funzione del consistente apporto di carbonio organico (CRPA, 2009).

L'IMPIANTO DEL CONSORZIO CUOIODEPUR E I REFLUI CONCIARI

L'impianto di depurazione del Consorzio Cuoiodepur è situato in località San Romano nel comune di San Miniato (Pisa) ed effettua la depurazione degli scarichi provenienti dalle aziende conciarie dei comuni di San Miniato e Montopoli in Val d'Arno, nonché degli scarichi civili provenienti dalle aree urbane limitrofe. Entrato in funzione intorno al 1980, è stato ampliato nel corso dei successivi anni di esercizio fino a raggiungere una capacità depurativa pari a circa 900.000 abitanti equivalenti, arrivando a trattare fino a 1.600.000 m³ di reflui industriali e 1.450.000 m³ di acque reflue civili. Le portate giornaliere mediamente si aggirano intorno ai 4.500 – 5.000 m³ d⁻¹ in tempo asciutto e 7.500 – 9.000 m³ d⁻¹ in tempo di pioggia, subendo una notevole riduzione durante il fine settimana in concomitanza dell'interruzione delle attività lavorative, così come nel mese di agosto.

Le acque industriali presentano tipicamente un elevato carico di sostanza organica e azoto di natura prevalentemente proteica, in gran parte dovuto al consistente contenuto di solidi sospesi presenti.

La maggioranza delle aziende conciarie dell'area effettua la concia delle pelli utilizzando il processo cosiddetto “al vegetale”, mentre soltanto una minoranza impiega le lavorazioni di concia al cromo. Nel processo di concia al vegetale, quali agenti concianti, vengono impiegati prevalentemente prodotti organici naturali, di origine vegetale, genericamente indicati come “tannini” (composti polifenolici idrolizzabili e/o condensati), estratti dalla corteccia di diverse specie arboree (castagno, mimosa, *quebracho* rosso, ecc.).

Le specifiche peculiarità e la relativa complessità, dal punto di vista chimico, delle acque reflue conciarie del distretto, ha portato nel tempo all'implementazione di mirati trattamenti chimico-fisici e biologici. Questo approccio ha favorito la loro sinergia, consentendo di ottimizzare l'efficacia e l'efficienza del processo nel suo insieme e permettendo di raggiungere elevati rendimenti di rimozione del carico organico (> 95% in termini di COD) così come degli elementi nutritivi azoto (> 95%) e fosforo (> 98%), prima dello scarico finale nel corpo idrico recettore.

Le fasi iniziali della filiera di trattamento dei reflui industriali, successive ai pretrattamenti di tipo classico (grigliatura, dissabbiatura), sono mirate a due fondamentali obiettivi: il trattamento dei solfuri (presenti in elevate concentrazioni) e la rimozione dei solidi sospesi. Questi vengono efficacemente rimossi nella fase di sedimentazione primaria, con un rendimento superiore all'80%, data la loro elevata capacità di sedimentare spontaneamente. I fanghi primari prodotti (circa $1.500 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) sono caratterizzati da una concentrazione media in secco del 1 – 3% e costituiscono la parte preponderante dei fanghi complessivi prodotti nell'impianto.

La linea di trattamento fanghi implementata presso l'impianto è caratterizzata dalle seguenti fasi: ispessimento, disidratazione ed essiccamento. La fase di ispessimento si rende necessaria in quanto i fanghi prodotti nei processi depurativi presentano generalmente un contenuto di sostanza secca nell'ordine del 1 – 2%, incompatibile con qualunque destinazione finale, sia di smaltimento che di riutilizzo. Questi fanghi infatti, una volta opportunamente condizionati con specifici polimeri organici, vengono avviati alla disidratazione meccanica (filtropressatura), che consente di produrre un pannello solido con un contenuto medio di sostanza secca fino al 30 – 32%. L'ultimo passaggio, quello di essiccazione termica, viene espletato mediante turboessicatori a strato sottile, aventi ciascuno una capacità evaporativa di circa 2.000 Kg h^{-1} di acqua ed un consumo energetico medio di $3.300 - 3.600 \text{ MJ}$ ($800 - 850 \text{ Kcal}$) per Kg di acqua evaporata. Il trattamento avviene operando in condizioni di basse temperature ($105 - 110^\circ\text{C}$), che non alterano il prodotto finale, consentendo di mantenere qualitativamente la stessa composizione chimica posseduta in ingresso.

Il fango prodotto nelle iniziali fasi di trattamento della filiera di processo, relativamente ai liquami industriali, risulta caratterizzato, unico esempio in Italia per il settore conciario, da una maggiore presenza di sostanze derivanti dagli estratti naturali di origine vegetale, utilizzati nella fase di concia delle pelli e da una superiore quantità della frazione di sostanza organica di origine proteica, derivante dallo scarto delle pelli, ed è inoltre contraddistinto da una relativamente bassa concentrazione di cromo totale, equivalente al Cr(III), che si attesta mediamente intorno ai 50 mg/l . I principali parametri che caratterizzano queste acque sono riportate in tabella 1 (dati 2012).

Parametro	Media	Max	Min	STD
pH	7,8	9,2	6,2	0,7
COD _{tot} (mg L ⁻¹)	11.760	17.680	2.000	2.742
COD _{filtrato} (mg L ⁻¹)	5.717	9.040	960	1.204
SST (mg L ⁻¹)	4.607	9.660	560	1.672
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	320	490	90	71
N-totale (mg L ⁻¹)	547	1.237	135	130
P-totale (mg L ⁻¹)	21	91	7,7	11
Solfuri (mg L ⁻¹)	185	390	32	70
Solfati (mg L ⁻¹)	2.474	4.354	560	556
Cloruri (mg L ⁻¹)	6.903	15.100	1.080	1.604
Cr _{Totale} (mg L ⁻¹)	45	79	9	16

Tabella 1. Concentrazioni medie dei principali parametri chimico-fisici determinati nel refluo industriale in ingresso all'impianto Cuoiodepur.

DAI FANGHI PROTEICI CONCIARI ALLA PRODUZIONE DEI FERTILIZZANTI

I fanghi derivanti dalla depurazione degli scarichi della concia al vegetale contengono una frazione preponderante (circa il 70%) di solidi che derivano appunto dagli scarti delle stesse ed è caratterizzata da elevati contenuti di sostanza organica più “nobile” di origine proteica, costituita da componenti quali pelo, crini, carniccio, cuoiattolo, ecc., già riconosciuti singolarmente quali fertilizzanti, ai sensi del D.Lgs. 29 aprile 2010 n.75. Questa prerogativa costituisce un valido presupposto che li rende particolarmente idonei all'impiego in agricoltura.

In questo senso, sin dall'inizio dell'attività dell'impianto, il consorzio ha condotto molteplici sperimentazioni, in collaborazione con diversi Istituti Universitari italiani tra i più accreditati nel settore (Università degli Studi di Pisa, Università Cattolica Sacro Cuore di Piacenza, Istituto Sperimentale per la Nutrizione delle Piante di Roma, CNR di Pisa), tese a valutare, direttamente in campo, l'idoneità di un suo riutilizzo in

agricoltura. Da tali attività sono emersi risultati estremamente interessanti che hanno consentito di valorizzare la frazione organo azotata, contenuta nei fanghi stessi, su diverse tipologie di culture cerealicole, in situazioni agro pedologiche diversificate, nonché il positivo effetto dell'apporto organico sul suolo. Alcuni tra i principali risultati conseguiti possono essere sinteticamente così indicati:

- specifica azione fertilizzante che consente la riduzione di apporti minerali azotati;
- effetto fertilizzante a lento rilascio dell'azoto contenuto nel residuo proteico;
- rese produttive pari a quelle ottenute con l'impiego di concimi minerali;
- incremento di azoto e sostanza organica nel suolo e influenza positiva sulla struttura del suolo.

È inoltre possibile affermare che durante le attività sperimentali effettuate non sono mai stati rilevati, effetti negativi diretti e/o indiretti sulle colture o sull'ambiente che ne potessero sconsigliare l'impiego, così come specifici test di fitotossicità (germinazione *in vitro*) non hanno mostrato effetti significativi di inibizione sulle diverse specie impiegate.

Attraverso ulteriori indagini, si è così giunti all'individuazione di formulazioni *ad hoc* realizzate miscelando i fanghi di depurazione con pelo, pellicino e/o cuoio, per arrivare alla definizione di un prodotto specifico indicato come *Pellicino integrato*: un concime organo-azotato, caratterizzato da un contenuto di carbonio organico del 20% circa e in azoto almeno del 4%, riconosciuto e inserito nell'elenco dei fertilizzanti allegato all'allora Legge 784/84, poi D.Lgs. n.217 del 29/04/2006 ed oggi D.Lgs. n.75 del 29 aprile 2010 (Borrini e Prescimone, 2006).

Il pellicino è un prodotto che deriva dalla pulitura delle pelli ed in particolare dell'epidermide. Il trattamento classico delle pelli viene effettuato in calcinaio, in presenza di calce e di solfuro di sodio al fine di consentire l'allentamento dei tessuti sottocutanei e la separazione fisica dell'epitelio e del pelo, attuata con mezzi meccanici, a cui segue la filtrazione e la ciclopessatura. Il pellicino è un concime organico azotato contemplato dal D.Lgs. n.75/2010, nell'allegato 1.B. Questo se viene unito ai fanghi proteici in rapporto adeguato si amalgama facilmente dando un prodotto che mostra una notevole sinergia di azione e una relativa analogia di comportamento rispetto ai due prodotti separati (Borrini e Prescimone, 2006). Il materiale può essere essiccato facilmente

ed anche granulato più agevolmente delle due matrici isolate. Il cuoio nelle sue diverse forme (rasatura, smerigliatura, polvere torrefatta) rappresenta il più classico fra i concimi azotati e mostra un comportamento assai diverso, nel senso che il carbonio in esso contenuto viene degradato con maggior facilità, mentre, rispetto al pellicino ed ai fanghi, rilascia l'azoto più gradualmente nel tempo.

Queste proprietà contribuiscono nella miscelazione di fanghi, pellicino e cuoio, non solo ad incrementare opportunamente il tenore di azoto organico, ma anche a garantire una liberazione dell'azoto disponibile in funzione delle esigenze colturali. È possibile così massimizzare l'efficienza agronomica dei formulati partendo da matrici organiche azotate che derivano dallo stesso ciclo produttivo.

Dal 2003 Cuoiodepur ha ottenuto l'autorizzazione alla produzione di *Pellicino integrato*, conformemente al Decreto del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali del 7/12/2001, previo l'utilizzo di un impianto di essiccazione dei fanghi stessi, opportunamente modificato ed integrato per poter additivare al fango i residui di lavorazione di conceria (pelo, fanghi conciari proteici, rasature al vegetale, polvere di cuoio torrefatto) ad elevato titolo di azoto e carbonio organico, ritirati presso i propri consorziati. Tali residui sono identificati con il CER 04.01.08 e le quantità complessive ritirate non supereranno le 8.000 t/anno, mentre il quantitativo totale di fango disidratato non supera le 70.000 t/anno nel completo rispetto di quanto autorizzato. Una caratterizzazione indicativa del *Pellicino integrato* è riportata in tabella 2.

Le analisi chimiche mirate alla ricerca di sostanze inquinanti organiche ed inorganiche effettuate in occasione di campagne analitiche congiunte e concordate con gli organi di controllo (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Toscana) e istituti di ricerca (CNR di Pisa), hanno dato esito negativo relativamente alla presenza di solventi organici clorurati, solventi organici aromatici, policlorodifenili e policlorotrifenili, policlorodibenzoparadiossine, nonilfenolo, idrocarburi policiclici aromatici, così come metalli con particolare riferimento a Cromo esavalente, Piombo, Cadmio, Nichel. I livelli di tali contaminanti sono risultati spesso inferiori ai limiti di rilevabilità delle metodiche analitiche, o comunque notevolmente inferiori agli stringenti limiti indicati dalla normativa deliberata dalla Regione Emilia Romagna (DGR n. 285 del 14/02/2005), per l'impiego dei fanghi di depurazione delle acque reflue in agricoltura. È stata inoltre evidenziata l'assenza, entro i limiti di rilevabilità del metodo analitico, di tutte le sostanze pericolose di cui all'ex D.M. n. 367/2003.

Con particolare riferimento al Cromo esavalente, i risultati ottenuti su diverse matrici (fango, pellicino, fertilizzanti), attraverso l'applicazione di diverse metodiche tra le più avanzate (sia di estrazione che analitiche) hanno sempre evidenziato valori inferiori a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (limite previsto nell'allegato I del D.Lgs. n.75/2010). Inoltre la conversione di Cr(III) in Cr(VI) non è mai stata evidenziata sia in ambiente acido che alcalino, per tutti i campioni analizzati (Mossa Verre, 2009).

Parametro	Valore	Unità
Umidità	19,0	g/100 g
pH	7,14	Unità pH
Ceneri	37,9	g/100 g
Carbonio organico	26	g/100 g
Azoto organico come N	4,12	g/100 g
Azoto totale come N	4,4	g/100 g
C/N	6,3	g/g
Fosforo come P_2O_5	0,46	g/100 g
Potassio come K_2O	0,15	g/100 g
Calcio come CaO	16,7	g/100 g
Magnesio come MgO	0,82	g/100 g
Sodio come Na	0,84	g/100 g
Coliformi fecali	< LQ	UFC/g
Stafilococchi (Coag +)	< LQ	UFC/g
Salmonella	Assenti	n/25 g
Uova di nematodi	Assenti	n/50 g
Ferro come Fe	1,48	g/100 g
Cromo come Cr	0,31	g/100 g
Cromo esavalente come Cr(VI)	< LQ	mg/kg
Alluminio come Al	0,81	g/100 g
Arsenico come As	0,62	mg/kg

Parametro	Valore	Unità
Cadmio come Cd	0,71	mg/kg
Rame come Cu	51,6	mg/kg
Mercurio come Hg	0,49	mg/kg
Nichel come Ni	12	mg/kg
Piombo come Pb	7,9	mg/kg
Zinco come Zn	191	mg/kg
Cloruri come Cl	0,99	g/100 g

Tabella 2. Caratteristiche qualitative (indicative) del Pellicino Integrato prodotto presso Cuoidepur (nota: < LQ inferiore al limite di rilevabilità del metodo).

Dalla miscelazione con ulteriori sottoprodotti di origine animale (SOA) quali farine di carne ed ossa, opportunamente trattati ai sensi del Regolamento 1069/2009/CEE, possono essere ottenuti e commercializzati ulteriori concimi organo azotati misti, contraddistinti da un maggiore contenuto in azoto e fosforo, come: fertilizzanti 3N 3P e 5N 3P. Questo ulteriore passaggio si è reso necessario e al tempo stesso strategico, al fine di migliorare l'offerta di diversi prodotti sul mercato dei fertilizzanti e quindi avviare al riutilizzo una sempre maggiore quantità di fanghi, garantendo al tempo stesso una maggiore qualità agronomica del prodotto finale.

CONCLUSIONI

Nel corso del 2012 per ottenere le quantità di *Pellicino integrato* o di concime organo azotato misto (NP), per un quantitativo pari a circa 16.600 ton, sono stati utilizzati 9.800 ton di fango essiccato (sostanza secca al 100%), a cui sono state miscelate oltre 1.970 ton di sottoprodotti di origine animale, pelo, crini o altri prodotti, unitamente a circa 2.700 ton di fanghi proteici recuperati dagli associati del consorzio e essiccati in conto lavorazione. Sono state inoltre prodotte circa 5.452 ton di fango essiccato (identificato come rifiuto CER 19.08.05), inviate totalmente ad impianti di compostaggio. Soltanto un'esigua frazione dei fanghi, post essiccamento è stata inviata allo smaltimento in discarica. Considerando il flusso di fanghi avviati alla produzione diretta dei fertilizzanti e quello

entrato nel ciclo di compostaggio, si può affermare che oltre il 95% del totale dei fanghi prodotti è stato riutilizzato per fini agronomici.

La quantità dei fanghi prodotti e il relativo costo di smaltimento ha subito a partire dal 1998 una netta e costante diminuzione, prima con la progressiva messa in marcia dell'impianto di essiccamento e poi con la produzione di fertilizzanti, fino ad assestarsi nei precedenti anni a meno di 1.300.000 €, ma con un trend in risalita negli esercizi 2009-2010 e una nuova inversione registrata nel corso dal 2011.

Nell'ottenimento di tali risultati, di cui ha beneficiato il generale costo di gestione dell'impianto, si è dimostrato strategico lo sforzo tecnico scientifico profuso, nel corso degli anni passati, per arrivare al riconoscimento del riutilizzo come fertilizzante di questi fanghi. Il trend di risalita evidenziato negli ultimi esercizi, è principalmente da attribuirsi ad un incremento dei costi dei prodotti con potere fertilizzante miscelati con i fanghi (SOA, pellicino o derivati del cuoio) e a maggiori difficoltà di immissione sul mercato dei fertilizzanti finiti.

Lo scenario descritto, che ha portato al riutilizzo dei fanghi di depurazione dei reflui conciari (congiuntamente ad altri prodotti di scarto derivanti da tali lavorazioni), altrimenti destinati a divenire rifiuti, consente di chiudere in modo virtuoso il ciclo produttivo conciario, anche a livello di singolo distretto, massimizzando il principio "*from waste to product*" nell'ottica di minimizzare i costi sia ambientali che economici che incidono, non solo nel trattamento delle acque reflue, ma anche sull'intera filiera produttiva (Caponi *et al.*, 2012). Per concludere, è importante sottolineare il fatto che, i fertilizzanti che derivano dai fanghi conciari (organo azotati) concorrono a migliorare il contenuto di sostanza organica nel terreno con conseguente incremento della fertilità dei suoli.

BIBLIOGRAFIA

- APAT (2007) *Utilizzazione dei fanghi in agricoltura – Approfondimenti*.
- BORRINI A., PRESCIMONE V. (2006): *L'utilizzo agricolo del fango di s prodotto dall'impianto "Cuoio depur" di San Miniato (Pisa)*. Aria & Acqua, n.1.
- CAPONI E., MORI G., BORRINI A., FREY M. (2012): *From tannery wastewaters sludge and solid waste, to fertilizer: an eco-innovative and sustainable project*. Proceeding of International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering, 26-29 June, Milan, Italy.
- CRPA (2009): *Dossier Agricoltura. L'uso dei fanghi di depurazione*. A cura di Centro Ricerche Produzioni Animali, Reggio Emilia.

GORI R. (2007): *Valorizzazione agronomica dei fanghi di depurazione*, in *La gestione integrata dei fanghi da impianto di trattamento delle acque*, ANDIS, Roma 27-28 novembre.

MILLEU LTD (2010): Report for European Commission, DG Environment: "*Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land*" final report, Brussels, Belgium.

http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/part_iii_report.pdf

MOSSA VERRE M. (2009): *Il ruolo del controllo nell'impiego dei fanghi in agricoltura*, in *Dai fanghi dell'industria conciararia all'utilizzo in agricoltura: un percorso di sostenibilità*, Fondazione Toscana Sostenibile, San Miniato (Pisa) 03 aprile.

DOMENICO CASTIELLO¹

Un possibile modello di organizzazione comprensoriale

Il distretto di Santa Croce sull'Arno rappresenta una delle principali realtà nel campo della lavorazione conciaria a livello italiano ed internazionale.

Le prime attività conciarie risalgono alla metà dell'800. Dopo la fine del secondo conflitto mondiale si assiste all'espansione di questa filiera, che va quindi a collegarsi nel tessuto urbano esistente. Con gli anni '70 inizierà il processo di delocalizzazione degli insediamenti produttivi dai centri abitati alle zone industriali.

Questo processo dà avvio ad un percorso di industrializzazione caratterizzato dalla concertazione delle politiche di sviluppo fra le amministrazioni pubbliche locali e le imprese, attraverso le proprie associazioni, che istituzionalmente le rappresentano.

La struttura del comprensorio conciario toscano è caratterizzata da una forte prevalenza di imprese di piccole dimensioni. Le piccole dimensioni delle unità produttive e la loro notevole concentrazione territoriale hanno favorito, all'interno del comparto, la diffusione di processi di decentramento e di disintegrazione verticale del ciclo produttivo e il conseguente ricorso ad aziende terziste, altamente specializzate, per l'esecuzione di talune specifiche operazioni.

Benché sia fortemente frammentata, la struttura produttiva è profondamente integrata, a seguito di un sistema capillare di coordinamento e di complementarità dell'attività delle aziende.

I sistemi produttivi così realizzati sono in grado di offrire gamme articolate di prodotti e si caratterizzano per un'elevata flessibilità ed adattabilità del tessuto produttivo alle esigenze del mercato della moda.

¹ Direttore Po.Te.Co. Srl Via W. Tobagi, 30 56022 Castelfranco di Sotto (PI)

IL DISTRETTO

Il distretto di Santa Croce sull'Arno, situato nella Toscana Centrale, si estende in un raggio di 10 chilometri, e conta circa 90.000 abitanti. Comprende i Comuni di Castelfranco di Sotto, Montopoli Valdarno, Santa Croce sull'Arno, Santa Maria a Monte e San Miniato, nella provincia di Pisa e Fucecchio nella provincia di Firenze.

Settore caratterizzante:

- Conciario

Principali prodotti del distretto e loro destinazione:

- Pelle e cuoio da suola per calzature (70% della produzione)
- Pelletteria (20% della produzione)
- Abbigliamento, arredamento e altre produzioni (10% della produzione)

Mercato di riferimento:

- La produzione di Pelle e Cuoio da suola ha come mercato di riferimento il mercato della Moda e del design

Nel distretto è concentrato circa il 35% della produzione nazionale di pelli ed il 98% della produzione nazionale di cuoio da suola.

Il modello produttivo si caratterizza per una struttura estremamente frammentata di piccole e medie imprese, integrate con attività conto terzi specializzate in alcune fasi di lavorazione. Nel distretto sono presenti circa 600 aziende. Tra concerie e lavorazioni conto terzi con circa 8.000 addetti ed una dimensione media di circa 12 addetti.

A complemento del distretto nel corso degli anni si sono affiancate attività direttamente o indirettamente collegate quali prodotti chimici, macchine per conceria, servizi, manifatture dell'abbigliamento, della pelletteria e delle calzature, dando origine ad un'altra importante fetta di occupazione. Alcune di queste attività infatti rappresentano realtà importanti nel contesto nazionale, seppure all'interno di nicchie di mercato (il settore macchine per conceria presente nel distretto rappresenta il 30% della produzione nazionale).

L'intera economia dell'area, con i suoi 100.000 abitanti, si regge sul settore e sulle attività direttamente o indirettamente collegate.

Tabella 1: I principali dati del distretto (valori assoluti e percentuali 2010)

Concerie	Circa 300
Lavorazioni c.to terzi e altre aziende del settore	Circa 300
Numero di addetti	Circa 8.000
Movimentazione merci in ingresso ed in uscita	250-300 Tir/giorno
Fatturato conciario complessivo del distretto	Circa € 1.500.000.000
Incidenza delle esportazioni sul fatturato	70%

Fonte: Associazione Conciatori – Consorzio Conciatori Ponte a Egola

Relativamente ai flussi commerciali il 75% delle materie prime, pelli grezze o semilavorate, provengono dal macello europeo e dall'Est-Europa, il 15% da quello nazionale e il 10% da altri mercati soprattutto dell'America del Nord e America Latina. Quest'ultima quota è in continuo aumento.

Le esportazioni rappresentano circa il 70% del fatturato e sono indirizzate prevalentemente al mercato europeo, a quello asiatico (25%) e nord americano.

ORGANIZZAZIONE DEL SETTORE CONCIARIO

Le aziende conciarie del comprensorio sono affiancate nelle diverse problematiche della loro attività dalle associazioni locali di categoria.

Le stesse confluiscono infatti in due organizzazioni:

l'Associazione Conciatori di S. Croce:

che raccoglie circa 200 concerie ubicate sulla riva destra dell'Arno nei Comuni di S. Croce, Fucecchio e Castelfranco, per lo più specializzate nella concia al cromo

il Consorzio Conciatori di Ponte a Egola:

a cui aderiscono circa 70 concerie del Comune di San Miniato, che producono prevalentemente cuoio da suola e pellami conciati al vegetale.

Le associazioni sono il punto di forza del distretto in quanto organo di rappresentanza istituzionale e di coordinamento politico e gestionale di tutte le attività di interesse comprensoriale. Coordinano le attività delle società consortili e ne indirizzano gli investimenti e la politica gestionale. Sono i soci di maggioranza nel Polo Tecnologico Conciario che operano nell'ambito della formazione della ricerca e del trasferimento tecnologico. Inoltre prestano assistenza alle aziende associate in materia di prevenzione infortuni, igiene nei luoghi di lavoro, agevolazioni finanziarie, contratti di lavoro e gestione dei gruppi di acquisto ecc.

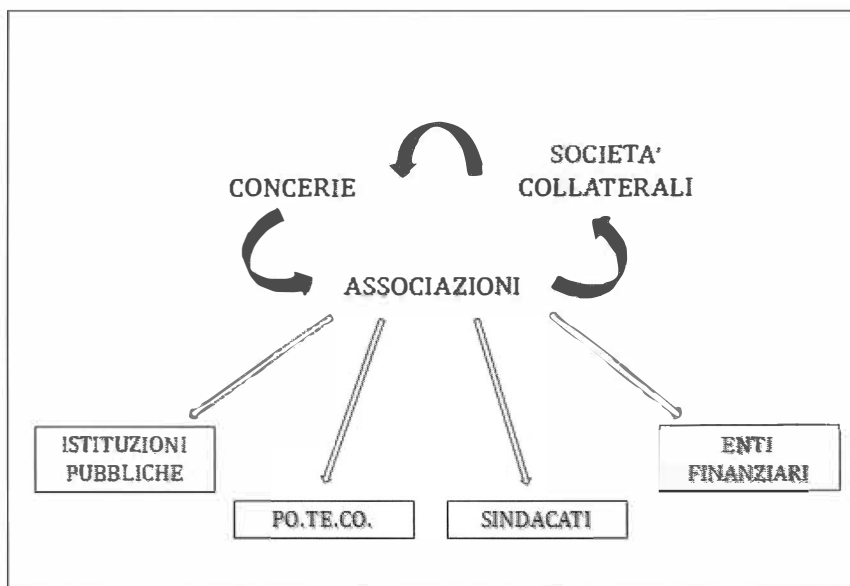


Figura 1: Organizzazione e coordinamento del distretto

Le concerie attraverso le Associazioni hanno affrontato:

- * **la costruzione degli impianti centralizzati di depurazione**
- * **la realizzazione delle aree industriali**
- * **il recupero dei sottoprodotti di lavorazione**
- * **il riutilizzo dei fanghi reflui della depurazione**
- * **la costituzione di un istituto di ricerca e formazione comprensoriale**
- * **la costituzione di un gruppo di acquisto energetico**

LE “SOCIETÀ COLLATERALI”

Lo sforzo imprenditoriale, per la salvaguardia ambientale è stato notevole sia nell'aspetto organizzativo che economico: i costi complessivi per la depurazione ammontano **al 31/12/2012 a 1.740,066 MILIONI DI EURO**, mentre altri investimenti sono già programmati in alcune centinaia di milioni di euro per adeguamento tecnologico degli impianti.

La pratica della concertazione tra pubblica amministrazione e imprese, ha fatto sì che le opere di disinquinamento siano state realizzate con investimenti pubblici e privati.

La problematica ambientale, com'è noto, non si riduce alla sola depurazione, ma investe il largo campo della produzione dei fanghi

e sottoprodotti della lavorazione, che vengono avviati a riutilizzo e all'impiego in altri settori produttivi.

Tabella 2: Principali investimenti e costi ecologici al 31-12-2012

Attività	Costo (milioni di €)
Realizzazione Opere Collettive (depuratori e altri impianti di smaltimento)	243,792
Interventi a piè di fabbrica	578,055
Costo esercizio dei depuratori dal 1979	918,219
Totale	1.740,066

Fonte: Associazione Conciatori - Consorzio Conciatori Ponte a Egola

Le vaste e complesse iniziative, realizzate dal settore in questo ambito, sono state di volta in volta affidate ai seguenti organismi:

- Consorzio Depuratore di Santa Croce sull'Arno Spa

è una società privata, con partecipazione del Comune di S. Croce s/ Arno, conta 474 aziende consorziate, che hanno finanziato la costruzione dell'impianto centralizzato di depurazione di S. Croce sull'Arno, con capacità di trattare fino a 30.000 mc. al giorno di scarichi. Occupa circa 8 addetti.

- Consorzio Aquarno Spa

è un consorzio misto a maggioranza privata ed è la società che gestisce il depuratore di S. Croce, il quale tratta tutti gli scarichi industriali (ca. 3.600.000 mc/anno) e civili (ca. 1.000.000 mc/anno) di S. Croce, Castelfranco e Fucecchio. Questi tre Comuni insieme al Consorzio Depuratore, costituiscono la compagine sociale di Aquarno, che occupa ca. 40 addetti.

- Ecoespanso srl

è una società mista pubblico-privata a maggioranza privata, appositamente costituita con la finalità di progettare, costruire e gestire un impianto di trattamento dei fanghi prodotti dai depuratori consorziali situati sulla riva destra dell'Arno.

Ha una capacità di trattamento di 100-120.000 t/annue di fanghi di depurazione, che vengono trasformati in materiale inerte.

I fanghi trattati sono completamente riutilizzati in altri cicli produttivi e non necessitano più di essere smaltiti in discarica. Ecoespanso consente, in pratica, di chiudere il ciclo della depurazione senza produzione di rifiuti. L'impianto occupa circa 35 persone.

- Consorzio Cuoidepur Spa

è un consorzio misto a maggioranza privata ed è la società cui è demandata la costruzione e la gestione dell'impianto di depurazione a servizio delle concerie di Ponte a Egola e di San Romano. E' costituito da 155 aziende consorziate, che insieme al Comune di San Miniato, formano la sua compagine sociale. L'impianto consortile ha una potenzialità di trattamento di 10.000 mc/giorno di scarichi e tratta mediamente 1.600.000 mc/anno di scarichi industriali e 1.450.000 mc/anno di scarichi civili. Occupa circa 40 addetti.

Presso il depuratore è ubicato *l'impianto di essiccazione* dei fanghi reflui della depurazione per la disidratazione degli stessi finalizzata al riutilizzo in altri cicli produttivi, quali l'utilizzo in agricoltura come concime. L'impianto di essiccazione ha una potenzialità operativa di 7.000 Kg/h di acqua trasformando circa 85.000 t./anno di fango umido in alimentazione, in circa 36.000 t/anno di prodotto essiccato e stabilizzato.

- Consorzio Conciatori di Fucecchio

è un consorzio privato ed è l'organismo al quale le aziende conciarie di Ponte a Cappiano hanno demandato la costruzione e la gestione del locale depuratore realizzato nella zona industriale di Ponte a Cappiano. Vi partecipano 44 aziende ed ha una capacità di trattamento di 5.000 mc/giorno di scarichi industriali e 2000 mc/giorno di scarichi civili. Occupa 26 addetti.

- Consorzio Depuratore di Castelfranco di Sotto

è una società mista a maggioranza privata, costituita fra 19 aziende di Castelfranco di Sotto che ha realizzato e gestisce il depuratore consortile a servizio delle stesse aziende. Ha una capacità di trattamento di 3.600 mc/giorno di acqua e occupa circa 8 addetti.

- Consorzio Recupero Cromo Spa

è una società privata a cui aderiscono 240 aziende conciarie di tutto il comprensorio, che conferiscono allo stesso consorzio i liquori di cromo tal quali ai fini dell'estrazione del cromo dagli stessi. Il cromo così recuperato viene restituito ai conferitori che lo riutilizzano direttamente nel processo di concia.

L'impianto è in grado di produrre oltre 21.000 kgs/giorno di solfato basico di cromo. Questo consorzio svolge una funzione dalla duplice valenza: economica, per il recupero di un prodotto importante e strategico, come il cromo ed ecologica, per l'eliminazione di questo metallo da fanghi residui della depurazione. Occupa circa 15 addetti.

Il Consorzio Recupero Cromo lavora circa 70.000 t/a di reflui di cromo e produce circa 2700 t/a di solfato basico di cromo.

- Consorzio S.G.S. Spa

è una società privata cui aderiscono 230 concerie produttrici di carniccio. Il suo scopo è quello di ritirare e trattare tale materia prima secondaria, estraendone grassi e proteine che provvede a commercializzare. Occupa ca. 50 dipendenti e lavora 45.000 t/a di carniccio e circa 10.000 t/a di rasatura al cromo.

PO.TE.CO. (POLO TECNOLOGICO CONCIARIO)

Il tema della formazione e della qualificazione del personale è uno dei temi centrali per una ulteriore sviluppo del distretto. Le associazioni o i consorzi che raggruppano le imprese del distretto offrono da tempo servizi formativi di elevato livello. A queste si è affiancato il *Polo Tecnologico Conciario* che, si occupa di promuovere la specializzazione del personale tecnico sia a livello di scuola media superiore che universitaria e di intraprendere attività di formazione professionale e di ricerca applicata. La configurazione attuale vede presenti nel polo tecnologico le aziende conciarie, le lavorazioni conto terzi e le aziende calzaturiere del distretto, per una configurazione complessiva di Polo tecnologico della filiera Moda.

In particolare i *campi di intervento del Polo Tecnologico Conciario* società a mista pubblico-privata a maggioranza privata, riguardano:

A) La sostenibilità ambientale, dove confluiscono strumenti e progetti specifici finalizzati alla ricerca ed applicazione di soluzioni per il monitoraggio ambientale e l'ecocompatibilità del comparto.

B) Il mercato, dove confluiscono i progetti di innovazione di prodotto e di comunicazione esterna. Il processo di attivazione del Polo è caratterizzato dalla graduale definizione e sperimentazione di alcuni "strumenti di ricerca applicata" a supporto di tutte le concerie, le lavorazioni conto terzi e i calzaturifici del distretto.

C) La conceria sperimentale ed il laboratorio, il cui obiettivo è di incrementare la competitività del settore in una prospettiva di sviluppo sostenibile, agendo sui processi critici per la qualità ambientale e l'efficienza dei suoi fattori produttivi e partecipando a programmi di ricerca e sviluppo per l'introduzione di elementi di innovazione di prodotto, di processo e di tipo organizzativo.

D) La formazione delle risorse umane, intesa come valorizzazione del patrimonio di competenze imprenditoriali, manageriali e tecnico-specialistiche. Per quanto attiene la scuola media superiore è attivo un indirizzo chimico-conciario con l'Istituto Tecnico Cattaneo di San Miniato, mentre a livello Universitario sono attivi un corso obbligatorio di tecnologie industriali settore concia e tre corsi complementari relativi al settore conciario.

GESTIONE ED EVOLUZIONE AMBIENTALE DEL DISTRETTO

La configurazione iniziale del distretto si è notevolmente evoluta, alla ricerca di una sempre migliore ottimizzazione sia di risultati che di costi. Infatti, dei quattro impianti di depurazione iniziali, ne sono rimasti soltanto due:

AQUARNO “sulla riva destra”

CUOIODEPUR “sulla riva sinistra”

I reflui destinati agli impianti di Castelfranco di Sotto e di Ponte a Cappiano sono confluiti in Aquarno sempre nell’ottica di ottimizzazione di costi e risultati.

Schematicamente, vengono riportati i flussi della riva destra e della riva sinistra del distretto di Santa Croce sull’Arno.

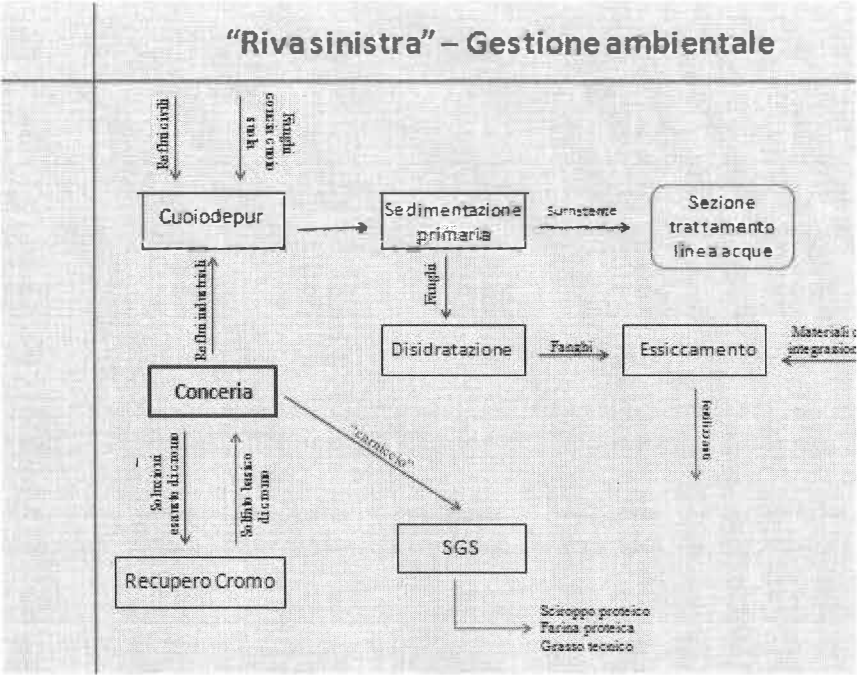


Figura 2: Gestione ambientale riva sinistra

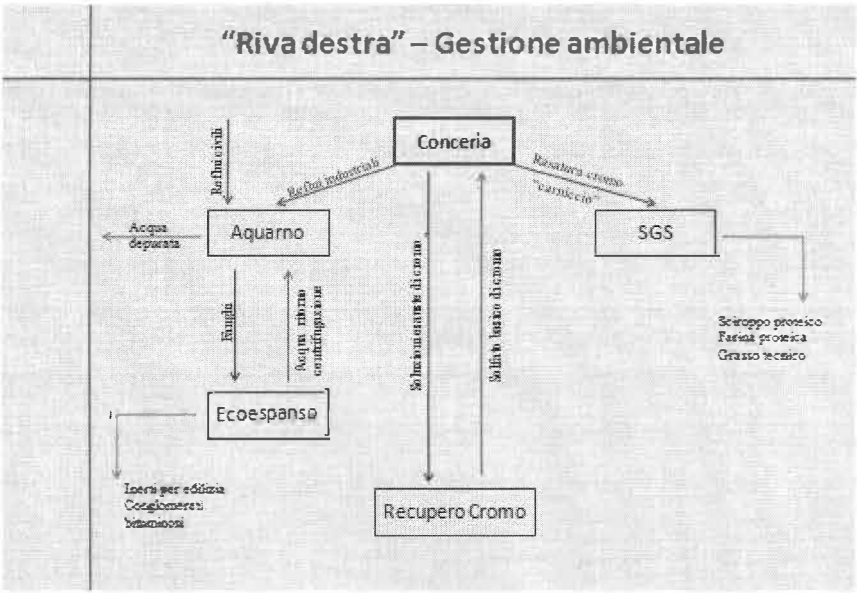


Figura 3: Gestione ambientale riva destra

Il processo di trasformazione dell'assetto comprensoriale è ancora in evoluzione in quanto è previsto nei prossimi mesi un processo di fusione delle società consortili sempre allo scopo di ottimizzare le risorse, ridurre le spese ed ottenere risultati migliori. Attualmente si sta lavorando per accorpare l'impianto di trattamento fanghi e l'impianto recupero cromo all'impianto di depurazione Aquarno.

Tutto ciò, perché è importante che la gestione di questi impianti avvenga sotto una unica regia in grado di avere tutti gli elementi che servono a valutare la economicità e la funzionalità della gestione del sistema depurativo.

La depurazione avrà inoltre importanti interventi nei prossimi anni; l'accordo di programma: **"l'Accordo Integrativo per la tutela delle risorse idriche del Basso Valdarno e del Padule di Fucecchio attraverso la riorganizzazione della depurazione del Comprensorio del Cuio e del Circondario Empolese, della Valdera, della Valdelsa e della Valdinievole"** che è stato sottoscritto in data 08 Aprile 2013, consentirà di dare una soluzione definitiva ai problemi legati al trattamento dei reflui e all'approvvigionamento di acqua di processo. Con questa nuova configurazione il Depuratore di Ponte a Cappiano tratterà una parte dei reflui che sarà destinata alle concerie per il riutilizzo in processo e quindi riduzione dei prelievi da falda.

Vengono riportati di seguito, gli schemi dell'attuale configurazione del distretto e quella che a breve potrà essere definita la configurazione finale in quanto frutto di un processo evolutivo, concertato da istituzioni e aziende conciarie.

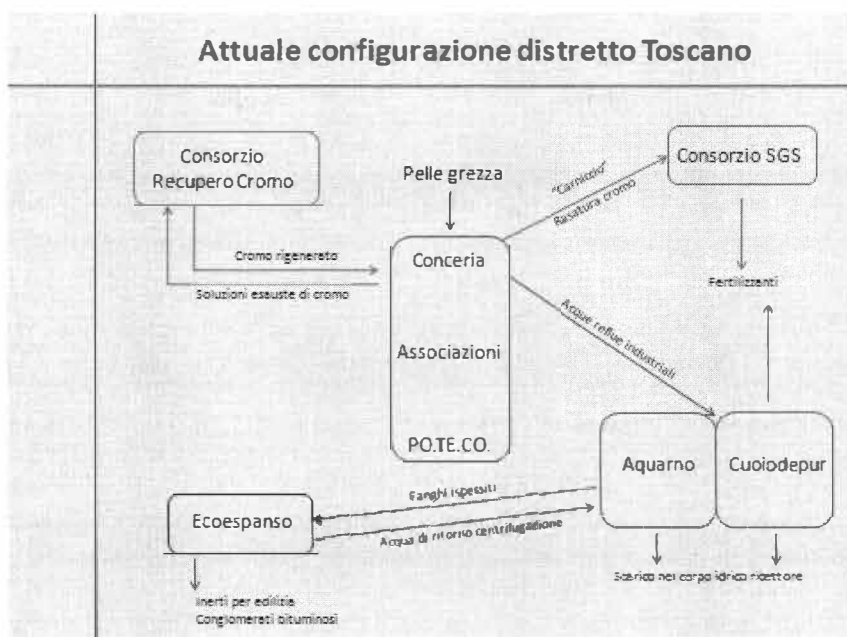


Figura 4: Attuale configurazione distretto Toscana



Figura 5: Futura configurazione distretto Toscana

La gestione comprensoriale del distretto industriale di S. Croce s/ Arno ha permesso di ottenere risultati di eccellenza anche nel campo della qualità ambientale di distretto ed in quello di tipo etico. E' maturata l'idea che la competitività dei prodotti si gioca sempre più sulla possibilità di comunicare ed assicurare al cliente che questi provengono da contesti produttivi noti e riconosciuti come sinonimi di "eccellenza". Molti degli sforzi che negli ultimi anni sono stati attuati dal sistema produttivo nazionale nell'intento di rilanciare il cosiddetto "made in Italy" si sono basati su tentativi di valorizzare la qualità dei prodotti garantita dalla loro provenienza, ovvero in ragione del fatto che questi prodotti fossero ideati, progettati e realizzati in zone geografiche in cui giocano alcuni fattori premianti del "modus operandi" e "vivendi" italiani: la creatività, la salubrità, le tradizioni culturali e artistiche, la forte connessione con il territorio, l'attenzione alla qualità della vita.

Questo sforzo di valorizzazione si è quindi alimentato con approcci più simili al "marketing territoriale" che alle strategie competitive pensate per la singola impresa. Richiamare il "luogo di origine" di un prodotto, a prescindere dalla singola impresa che lo propone, significa evocare nel cliente una serie di vantaggi e di elementi qualitativi che la produzione locale di un territorio si è costruita e guadagnata attraverso decenni di attività produttiva e commerciale.

Questo approccio ha portato all'adozione, da parte delle concerie aderenti all'Associazione Conciatori e al Consorzio Conciatori di Ponte a Egola, del Codice Etico di Distretto il cui contenuto è riportato sui siti web delle due associazioni.

La qualità ambientale di distretto merita una attenzione particolare, in quanto, il concetto di competitività si va estendendo sempre più ad una "eccellenza" nel campo della qualità ambientale. In questa ottica, le certificazioni ambientali hanno assunto un ruolo primario soprattutto in chiave competitiva e di valorizzazione nei confronti del mercato.

L'approccio del cosiddetto "EMAS territoriale" o "distrettuale", oggi molto apprezzato in Italia e nell'Unione Europea, ha trovato nel contesto regionale toscano uno dei fulcri del proprio sviluppo. All'inizio degli anni 2000, l'Associazione Conciatori di Santa Croce ed il Consorzio Conciatori di Ponte a Egola (insieme a poche altre associazioni di categoria di distretti toscani) si fecero promotori presso gli uffici della Regione di un'iniziativa sperimentale che, grazie al consistente supporto della stessa Amministrazione, raggiunse pochi anni dopo il ragguardevole risultato di mettere a punto un "Modello Toscano per l'applicazione dell'EMAS ai distretti industriali".

Il criterio venne successivamente sviluppato e reso concreto nelle sue prime fasi realizzative e oggi, con la partecipazione al progetto IMAGINE, l'Associazione e il Consorzio, la Provincia di Pisa e i Comuni del distretto conciario (riuniti nel "Comitato Promotore" dell'EMAS territoriale), sono riusciti a testarne sul campo l'efficacia, completando il percorso previsto per il raggiungimento dell'Attestato di riconoscimento EMAS per gli Ambiti Produttivi Omogenei, previsto a livello nazionale dal Comitato Ecolabel-Ecoaudit.

PAOLO SEQUI¹

La legislazione internazionale sui concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate

I concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate hanno un grande successo in tutti i Paesi nei quali vengono impiegati.

Pur trattandosi di concimi organici, essi sono biodegradabili e possono liberare l'azoto e altri elementi nutritivi presenti rendendoli disponibili per la nutrizione delle piante attraverso l'assorbimento radicale; esistono inoltre procedimenti industriali che ne possono accelerare la biodegradabilità e incrementare la velocità di utilizzazione da parte delle piante. In altre parole essi non hanno né i difetti di una cessione troppo lenta, che è comune a molti substrati organici e ritarda la disponibilità dell'azoto per le colture, né troppo veloce, che può conferire difetti di tipo opposto, ossia possibili perdite nell'ambiente.

Si prospetta insomma la possibilità di disporre degli elementi nutritivi solo in base alle esigenze di una coltura, e questa appare la prima importante proprietà di un concime innovativo; altre appaiono inammissibili.

Quando tuttavia si passa dalle proprietà intrinseche di un buon concime alla legislazione internazionale che lo riguarda si hanno come è noto molte possibili sorprese. Alcune di esse possono anche essere ritenute prevedibili, data l'enorme variabilità dei suoli a livello internazionale.

In questa breve rassegna si intende riepilogare brevemente alcuni argomenti già discussi nel convegno mettendoli in relazione alla legislazione attuale, ai motivi che la possono rendere tanto variabile e soprattutto alle conoscenze essenziali perché la legislazione sia scientificamente condivisibile.

¹ Dirigente di Ricerca CRA

IDONEITÀ IN FUNZIONE DEI PROCESSI PEDOGENETICI

Un concime organico azotato prodotto a partire da residui di lavorazione del cuoio e di pelli conciate risulta utile se non sempre il migliore in qualunque tipo di suolo. Si può tuttavia comprendere che nelle condizioni climatiche nelle quali si originano suoli molto ricchi di sostanza organica, o, al contrario, poveri di sostanza organica ma praticamente privi di minerali argillosi o con contenuti relativamente molto ridotti di composti minerali che si possono legare al cromo trivalente, come certi composti a base di ferro, l'utilità e l'efficienza agronomica di un concime di questo tipo possa essere meno sentita se non addirittura messa in discussione. Un caso a parte è quello dei suoli sommersi anche solo periodicamente, o a contatto con falde acquifere superficiali.

È chiaro che nei Paesi nei quali la prevalente particolare composizione dei suoli non rende di per sé evidente l'importanza di una sua somministrazione, anche la commercializzazione di un concime può incontrare delle difficoltà, se non solo l'indifferenza da parte degli operatori in agricoltura. Negli ambienti russi nei quali si accumula sostanza organica ed i suoli appaiono di per sé neri se non in corso di torbificazione e nelle vaste zone europee centro-occidentali dove gran parte dei suoli sono praticamente costituiti da materassi di sabbia l'impiego di concimi tecnologicamente tanto evoluti può apparire uno spreco, se non solo un eccesso di zelo. È anche vero comunque che, da una parte, i tipi di concimi in questione possono risultare più efficienti di altri anche in un suolo per suo conto organico o in un letto di sabbia poco affine ai suoli noti a chi opera in altri ambienti, e, da un'altra parte, anche le colture redditizie tipiche di un'agricoltura produttiva classica sono poco diffuse in quei Paesi o in quelle zone.

Ancora diverso è il caso dei suoli ricchi di acqua od utilizzati per coltivazioni i cui apparati radicali non risentono negativamente della presenza continua o periodica delle acque. In essi il cromo periodicamente liberato dai concimi, anche se non assimilato dalle piante, può essere temporaneamente mobile nel substrato acquoso, ed il suo comportamento non è stato quanto meno sufficientemente studiato: si tratta di casi che meritano considerazione anche se piuttosto rari. È importante comunque che questi esempi vengano tenuti presenti per essere debitamente considerati oltre che eventualmente prevenuti.

Si tenga presente che in tutti i casi citati la forma di cromo eventualmente libera resta quella trivalente, fatte salve contaminazioni

esterne, ed in suoli non particolarmente alcalini o tendenti all'alcalinità non sono normalmente prevedibili comportamenti negativi.

ESTRAPOLAZIONE DI CRITERI NON APPLICABILI

La Commissione Europea ha patrocinato e finanziato un progetto denominato End of Waste (EoW), che faceva capo ad un'importante istituzione spagnola, l'Institute for Prospective Technological Studies di Siviglia (IPTS). Il progetto non risulta ancora formalmente concluso e fa riferimento ad un'importante azione di inquadramento del problema dei rifiuti con l'obiettivo dichiarato del loro recupero, la Direttiva 2008/98/EC del Parlamento Europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 (Waste Framework Directive), che si riferisce ai rifiuti in generale e ne riprende anche altre affini. Obiettivo ufficiale della Direttiva era quello di un recupero generale dei rifiuti che conducesse alla loro eliminazione, come si è appena detto, e si può facilmente comprendere come la sua emanazione fosse molto attesa.

Ma nel contesto generale positivo si sono verificati alcuni possibili ostacoli al corretto proseguimento del programma dal punto di vista scientifico che a qualcuno non appaiono ancora del tutto chiari. Esaminiamo con attenzione come si può generare un ostacolo da un'azione benvenuta per non dire sacrosanta.

Affinché un rifiuto al termine dell'operazione di recupero non sia più considerato tale deve soddisfare quattro requisiti generali e cioè (a) assicurare un utilizzo in specifici ambiti, (b) garantire l'esistenza di una domanda di mercato, (c) soddisfare i requisiti tecnici specifici rispettando le normative e gli standard esistenti applicabili e (d) non avere un impatto negativo sull'ambiente o sulla salute umana (Art. 6, comma 1). Questi criteri generali necessitano tuttavia di ulteriori specificazioni per diventare operativi. Per fornire il complesso supporto tecnico necessario all'elaborazione di questi specifici "*End-of-waste (EoW) criteria*" riferibili ad un'importante tipologia di rifiuti, quelli che possono essere recuperati dando origine a compost e prodotti affini (IPTS, 2008), la Commissione ha conferito l'incarico all'appena citato IPTS di Siviglia, che ha effettuato effettivamente un lavoro imponente.

L'Istituto ha collaborato con tutti gli Stati Membri europei, direttamente o per il tramite di *stakeholders*, partendo dall'esame complessivo dei tipi di rifiuto biodegradabili impiegati (da quelli municipali ai fanghi di depurazione), dei trattamenti impiegati per realizzare i processi di trasformazione (compostaggio e digestione

anaerobica) e delle applicazioni pratiche prevalenti. Per quanto concerne l'impatto ambientale e quello sulla salute umana si sono prese in esame le diverse categorie di contaminanti, prima fra tutte quella dei metalli pesanti ed elementi indesiderati; in ogni caso per potere disporre di un gran numero di dati analitici oltre a programmare campionamenti ed analisi si è tenuto conto dei dati forniti dai vari Stati Membri, arrivando così alla considerazione di migliaia di valori già disponibili (in qualche caso si definiva "non noto" il riferimento al numero di campioni).

I vari Stati Membri avevano ovviamente già fissato soglie di contenuto che tenevano in gran parte conto della possibile pericolosità delle sostanze ricercate, ma in alcuni casi era inevitabile che si tenesse presente non tanto la loro reale potenziale nocività, quanto che il numero percentuale di campioni che si trovavano al di sopra della soglia stabilita fosse limitato. Questo lo si può rilevare in particolare per la soglia proposta dalla maggioranza dei Paesi relativamente al possibile tenore di cromo ammesso: 100 mg kg^{-1} sulla sostanza secca. Nel terzo documento conclusivo si esprime il soddisfacimento per la considerazione che in questo tenore massimo, elevato rispetto a quello massimo di 30 mg kg^{-1} che già appariva compatibile per la maggior parte dei campioni analizzati, non ce ne rientravano solo tre, derivanti da trattamenti o contenenti composti particolari. Per la cronaca solo quattro Stati Membri avevano una qualche esperienza di Cr(VI) e di cromo totale (Spagna, Grecia, Regno Unito e Italia), ma solo in Italia si prevedevano soglie particolari nel suolo sia per il cromo esavalente che per il cromo totale, 15 (è vero!...) e 2000 mg kg^{-1} rispettivamente. Non era difficile pensare che sarebbe stato adottato il valore di 100 mg kg^{-1} di cromo totale, e così è stato. Non si è considerato il fatto che negli ammendanti compostati l'Italia aveva fissato solo un limite al contenuto massimo di cromo esavalente, pari per la precisione ad un valore inferiore alla soglia di sensibilità di $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, sicuramente molto più valido dal punto di vista scientifico.

Nella parte finale dell'ultimo Rapporto attuale (IPTS, 2012) vengono elencati tutti i rifiuti disponibili, e si trovano anche i rifiuti conciarati con la precisazione che non devono essere contaminati con cromo o con altri inquinanti: questa precisazione è una brutta eredità per il futuro e dovrà essere compiuto ogni sforzo per cercare di cambiarla non appena possibile. Non ci deve essere cromo e basta, il perché non lo si sa. Non risulta che l'argomento sia stato oggetto di particolare attenzione successivamente (EC JRC, IPTS, 2013). Un andamento simile lo sta avendo la legislazione europea, oltre che di varie Regioni italiane, sui fanghi di depurazione. Ne sarà doveroso un cenno al termine del prossimo paragrafo.

SEMPLICI QUESTIONI DI CONCORRENZA

Un caso sorprendentemente abbastanza frequente è quello che si manifesta a difesa degli interessi nazionali nei confronti dei prodotti provenienti da paesi esteri, come nell'esempio del comportamento di un Paese a noi vicino, la Francia: anche se può apparire spiacevole si ritiene di doverlo citare all'attenzione di tutti in quanto lo si può ritenere in un certo senso emblematico.

L'approvazione di particolari caratteristiche da parte dell'AFNOR (l'Associazione Francese di Normalizzazione) prelude in genere ad un "arrêté", un decreto da pubblicare nella loro Gazzetta Ufficiale, lo "JORF (Journal Officiel de la République Française)". Ebbene, per la classe V dei fertilizzanti francesi di oggi, i concimi organici azotati di origine animale o vegetale, viene precisato che i tipi 3a e 3b, il cuoio e i suoi derivati torrefatti o idrolizzati, non devono avere subito trattamenti al cromo. Il perché non viene detto, non li devono avere subito e basta! Ci auguriamo che l'approvazione da parte del Direttore Generale dell'AFNOR venga ora bocciata da chi è responsabile dell'approvazione della nuova legislazione dei fertilizzanti, oggi in corso a Bruxelles.

A volte tuttavia questa assenza di motivi viene accompagnata, proprio per non voler dire mascherata, da due altre diverse ragioni: la prima è la minore se non apparentemente insignificante importanza degli apporti organici in alcuni climi e tipologie di suoli, la seconda è la possibile azione del cromo in ambiente non tipicamente pedologico. Di quest'ultima si è già discusso nella relazione che ha preso in esame il comportamento del cromo nelle acque (Leita e Margon, 2013).

Tornando ai fanghi di depurazione, oggi è abbastanza usuale la sponsorizzazione della loro eliminazione dal mercato dei fertilizzanti per destinarli all'utilizzazione energetica e recuperare alcuni elementi dalle ceneri residue della combustione. Di fatto si elimina con la sostanza organica la totalità dell'azoto presente, e pur non essendo una grande quantità (nel corso della depurazione ne va perduta una quantità notevolissima) la cosa può non dispiacere ai produttori di concimi azotati di sintesi. Anche in Italia, nel Decreto legislativo 14 febbraio 2013, n.22 del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare - Regolamento recante disciplina della cessazione della qualifica di rifiuto di determinate tipologie di combustibili solidi secondari (CSS) ai sensi dell'art. 184-ter, comma 2, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, e successive modificazioni (G.U. n. 62 del 14 marzo 2013), sono stati inseriti i fanghi di depurazione. Che guadagno economico ci sia non lo

si capisce bene, qualcuno paragona l'operazione al riscaldamento di un caminetto per mezzo di agrumi. Ma il discorso è un altro!

Se un comprensorio come quello di Arzignano seguisse questa via, che succederebbe al cromo? Sarebbe trasformato tutto in cromo esavalente. E dopo?

UNA BUONA LEGISLAZIONE

È fuor di dubbio che una buona legislazione può essere predisposta solo quando ad essa contribuiscono personalità del mondo della ricerca che hanno approfondito il problema senza prevenzioni e senza falsi pregiudizi. Esistono alcuni punti che vanno premessi e dei quali deve essere tenuto conto in ogni caso.

Il primo punto fondamentale è che il cromo trivalente è molto stabile nel suolo e che non viene facilmente assorbito dalle radici vegetali: si comporta in altre parole in modo diverso da quanto fanno altri elementi come il piombo e il cadmio che in alcuni suoli che ne sono naturalmente ricchi inquinano le piante e le rendono pericolose per gli organismi animali che se ne cibano (Leita L. et al., 1989; 1991).

Il secondo punto fondamentale è che in ambiente acquoso se il cromo trivalente si ossida a cromo esavalente può divenire molto mobile, e tossico e cancerogeno per gli animali che si nutrono di prodotti che lo contengono. L'unica differenza del cromo esavalente rispetto al cromo trivalente è la sua maggiore mobilità in natura.

Il cromo esavalente viene ridotto a trivalente negli organismi animali e perde ogni pericolosità dopo questa trasformazione. L'azione cancerogena viene esercitata nel corso del processo di riduzione e questo è il motivo per il quale il cromo esavalente deve essere bandito da ogni possibilità di assunzione da parte dell'uomo e degli organismi animali.

Quanto appena espresso nel paragrafo precedente significa che la presenza del cromo esavalente negli organismi animali è effimera, ma è molto pericolosa.

Il comportamento del cromo nella sua forma stabile trivalente è diverso da quello di tutti gli altri metalli. Il cromo non mostra alcuna tossicità in un suolo che ne è ricco, mentre una notevole tossicità è tipica di suoli ricchi o arricchiti di metalli utili ed essenziali come il rame e di elementi tossici come il piombo.

Per contro il cromo è un elemento essenziale per l'uomo e per gli organismi animali superiori e questo può spiegare perché esistono diverse centinaia di integratori alimentari a base di cromo (Pennelli e Sequi, 2004)!

Ovviamente un eccesso dell'elemento negli alimenti diviene dannoso in qualunque concentrazione, come avviene per tutti gli elementi anche utili esistenti e sono disponibili molti lavori recenti e particolareggiati, elaborati presso l'agenzia europea per la sicurezza alimentare, che sono stati dedicati alle esigenze nutritive di cromo per l'uomo e alle concentrazioni alimentari consigliabili (per esempio: EFSA Panel on Food Additives and Food Sources added to Foods, 2010).

La forma pericolosa del cromo, quella esavalente, può essere stabile in ambiente acquoso, ma è assolutamente temporanea e non può che essere definita effimera nel suolo perché facilmente riducibile a cromo trivalente e stabilizzata come tale in presenza di sostanza organica e di composti di ferro (Leita e Margon, 2013).

La considerazione che il cromo esavalente ha un'esistenza effimera nel terreno può anche spiegare perché negli Stati Uniti l'Environmental Protection Agency abbia ufficialmente tolto ogni soglia di concentrazione di cromo esavalente anche dai fanghi di depurazione delle acque reflue fin dal 1995 (Chaney et al., 1997).

Altri Stati europei, ivi compresa l'Italia, hanno preferito mantenere prudenzialmente soglie limite di contenuto di cromo esavalente, ma vale la pena di sottolineare che a tutt'oggi gli Stati Uniti hanno mantenuto la loro posizione che è stata riconfermata anche nel marzo 2007 in via ufficiale: per il cromo esavalente risulta addirittura completamente inutile considerare pericolosa l'aggiunta al terreno di qualunque possibile concentrazione (U.S. E.P.A., 2007). In questo ultimo documento il cromo presente in prodotti destinati alla fertilizzazione del suolo viene considerato con attenzione, ma per ora non proposto per una regolamentazione, quando si tratta di fanghi sottoposti a processi di combustione, come del resto si era accennato in precedenza.

CONCLUSIONI

Può sembrare ovvio concludere che una legislazione ottimale dovrebbe essere, come sempre per un fertilizzante, quella ideale (a) per ottimizzare la nutrizione delle piante e (b) per agevolare il riciclo degli elementi nutritivi contenuti nei residui di lavorazione dei cuoio e delle pelli conciate, (c) evitando ogni rischio di contaminazione nei confronti dell'uomo e degli organismi animali che entrano in contatto con i concimi, con quanto in essi contenuto e da essi ceduto, (d) oltre che evitando ogni danneggiamento dell'ambiente in generale. Gli avanzamenti nelle tecnologie di produzione si riflettono in modo utile

soprattutto sul primo punto, mentre qualunque proibizione o divieto immotivato di impiego danneggia od impedisce quanto viene auspicato nel secondo punto, ossia soprattutto gli equilibri ambientali ed il riciclo di prodotti nobili provenienti dall'alimentazione animale, ossia originati dal suolo e dall'ambiente, stabilizzati mediante processi di concia al cromo. Quanto è scientificamente provato sull'importanza del cromo per l'uomo e gli animali superiori e la sua innocuità nei confronti delle piante e degli animali in funzione delle dosi che si possono ritenere assimilabili in dipendenza dell'impiego dei concimi può tranquillizzare completamente riguardo agli obiettivi espressi nel terzo punto, e riguardo al quarto punto l'assenza di una qualunque pericolosità dei terreni anomali per contenuti straordinariamente elevati di cromo è eloquente per sostenere che non si possono in alcun modo temere accumuli eccessivi del metallo nel suolo che potrebbero originare una sua pur minima forma di pericolosità.

Si può ritenere che l'approccio seguito dall'Agenzia di Protezione Ambientale degli Stati Uniti, che ha ritenuto praticamente inesistente ogni possibile rischio derivante dalla presenza di cromo in qualunque forma, sia trivalente che esavalente, non può essere criticato per concimi che vengono somministrati al suolo, negli orizzonti che vengono esplorati dagli apparati radicali. L'approccio delle leggi come quella nazionale italiana, che impone il divieto di quantità analiticamente determinabili di cromo esavalente mentre non pone alcun limite alla presenza di cromo trivalente, è apparentemente molto più cauto, ma non appare sostanzialmente differente in quanto non risulta che cromo esavalente sia mai presente nei concimi (né che si possa poi formare negli orizzonti superficiali del suolo). Ci si augura che questo criterio sia quello che verrà approvato per la riforma della legislazione europea oggi in corso di approvazione.

BIBLIOGRAFIA

CHANEY R.L., RYAN J.A., BROWN S.L. (1997): *Development of the US-EPA limits for Chromium in land-applied biosolids and applicability of these limits to tannery by-product derived fertilizers and other Cr-rich soil amendments*. In: S. Canali, F. Tittarelli and P. Sequi (Editors), *Chromium Environmental Issues*, pp. 229-295. Franco Angeli, Milano.

EC JRC, IPTS (2013) *Third report on End-of-Waste (EoW) criteria for Biodegradable waste subject to biological treatment (compost and digestate)*, Background paper, 26 February 2013, pp. 1-28.

EFSA PANEL ON FOOD ADDITIVES AND FOOD SOURCES ADDED TO FOODS (2010): *Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for general population (including food supplements)*. EFSA Journal 8 (12) 1882, pp. 1-46.

IPTS (2008): *End-of-Waste Criteria, Final Report*, EUR 23990 EN, pp. 1-384.

IPTS (2012): *Technical report for End-of-waste criteria on Biodegradable waste subject to biological treatment, Third Working Document*, August 2012, pp. 1-244.

LEITA L., MARGON A. (2013): *Il cromo nel suolo e nelle acque*. In: *I concimi derivanti dal recupero dei residui di lavorazione del cuoio e delle pelli conciate*, I Georgofili, Quaderni 2013-Serie VIII, 10, pp. 35-41

LEITA L., DE NOBILI M., PETRUSSI F., PARDINI G., FERRARI F., SEQUI P. (1989): *Anomalous contents of heavy metals in soils and vegetation of a mine area in S.W. Sardinia, Italy*, Water, Air, and Soil Pollution, 48, pp. 423-433.

LEITA L., ENNE G., DE NOBILI M., BALDINI D., SEQUI P. (1991): *Heavy metal bioaccumulation in lamb and sheep bred in smelting and mining areas of S.W. Sardinia (Italy)*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 46, pp. 887-893.

PENNELLI B., SEQUI P. (2001): *Microelementi negli integratori dietetici umani*, L'Informatore agrario, 57 (50), pp. 15-16.

U.S. E.P.A. (2007). Title 40: *Protection of the Environment, Part 503 - Standards for the use or disposal of sewage sludge*. Electronic Code of Federal Regulations, (e-CFR, data is current as of March 20, 2007).

Finito di stampare a Pisa nel mese di settembre 2013



