

Impatti ambientali delle ceneri e dei residui solidi prodotti dall'incenerimento di rifiuti urbani: rassegna bibliografica

Federico Valerio

Istituto nazionale ricerca sul cancro, Servizio semplice chimica ambientale, Genova

Corrispondenza: Federico Valerio, Servizio semplice chimica ambientale, Istituto nazionale ricerca cancro, largo Rosanna Benzi 10, 16132 Genova; tel. 010 5737550; e-mail: federico.valerio@istge.it

Review on environmental impact of solid wastes produced by municipal urban waste incinerators

Cosa si sapeva già

- Si riteneva che le ceneri pesanti prodotte dall'incenerimento dei rifiuti, dopo trattamento termico ad alta temperatura fossero inerti.
- La loro classificazione tossicologica era effettuata in base alla sola presenza di metalli pesanti solubili.
- In base a questi risultati grandi quantità di ceneri pesanti sono state riutilizzate tal quali per la copertura di discariche e in opere edili.
- Anche per le ceneri leggere prodotte dalla depurazione dei fumi la classificazione, come tipo di rifiuto, si basa solo sul rilascio di metalli pesanti

Cosa si aggiunge di nuovo

- Studi recenti mettono in evidenza nel lisciviato di ceneri leggere e di ceneri pesanti, la presenza di composti organici tossici, insieme a quella di metalli.
- Questi eluati, sottoposti per la prima volta a diversi test eco e genotossici hanno dato risultati positivi.
- Tali risultati suggerirebbero l'emanazione da parte dell'Unione Europea di norme di controllo più severe che comprendano anche valutazioni tossicologiche idonee sulle frazioni organiche residuali all'incenerimento e, se necessario, ulteriori inertizzazioni delle ceneri, sia per la loro messa a discarica, ma ancor più, per un loro eventuale riciclo.

Riassunto

Gli inceneritori, utilizzati per ridurre il volume dei rifiuti urbani e per recuperare parte della loro energia termica, producono rifiuti solidi sotto forma di ceneri in quantità che variano dal 20 al 30 % rispetto al peso del rifiuto incenerito. Si stima che nel 2006 gli inceneritori italiani abbiano prodotto 711.000 tonnellate di ceneri pesanti (residui di combustione) e 162.000 tonnellate di ceneri leggere (dai trattamenti fumi). Le grandi quantità di ceneri prodotte con l'incenerimento, il recupero energetico dei rifiuti urbani, la loro residua reattività e la presenza nelle ceneri di metalli e composti

tossici e genotossici lisciviabili, rende problematico, senza ulteriori trattamenti di inertizzazione, il loro smaltimento in discarica e, come è stato proposto, l'eventuale utilizzo per la produzione di cemento o l'asfaltatura di strade. L'esame di studi recenti sulla tossicità delle ceneri prodotte dall'incenerimento dei rifiuti urbani, suggerisce l'opportunità e l'urgenza di una normativa europea a tutela dell'ambiente e della salute umana, che tenga conto di queste evidenze sperimentali e che sia operativa in tutti i paesi dell'Unione Europea.

(*Epidemiol Prev* 2008; 32(4-5): 244-53)

Parole chiave: incenerimento, rifiuti urbani, ceneri, tossicità

Abstract

Incinerators reduce urban waste volumes and recover energy by combustion, but produce important quantities of solid wastes: bottom ashes and fly ashes.

The presence of toxic heavy metals and persistent organic compounds, both in bottom and in fly ash, require attention for their disposal and for proposed use in cement production or as

filling material in road construction.

Recent ecotoxicological studies on leachates obtained from ashes produced by urban waste incinerators suggest an urgent proposal of common more stringent regulations in all Union European countries for ashes disposal and use.

(*Epidemiol Prev* 2008; 32(4-5): 244-53)

Key words: incineration, municipal urban waste, bottom and fly ash, toxicity

Introduzione

Nel 2006, in Italia, sono stati prodotte 32.522.650 tonnellate di rifiuti urbani di cui 3,95 milioni di tonnellate (pari al 12,1%) sono state smaltite ricorrendo all'incenerimento con recupero di calore.

L'incenerimento riduce i volumi dei materiali post consumo

(MPC) trattati ma, a sua volta, produce rifiuti solidi sotto forma di ceneri, classificabili, in base alla loro densità, in pesanti e leggere (in inglese si definiscono, rispettivamente, come *bottom ash* e *fly ash*). Nelle ceneri pesanti si trova il residuo incombustibile dei rifiuti trattati (vetro, ceramiche, metalli, sali e ossidi) che si accumula sul fondo del forno, men-

tre le ceneri leggere sono formate dalle polveri presenti nei fumi e separate da questi con adeguati sistemi di depurazione, prima di essere immessi in atmosfera.

Alle ceneri leggere si possono aggiungere i residui solidi e/o liquidi dei reagenti usati per neutralizzare i gas acidi (calce) o per assorbire composti tossici (polvere di carbone).

A titolo di esempio, riportiamo alcune informazioni sul trattamento termico e sul trattamento fumi usati nell'inceneritore di Brescia.¹ Questo impianto, operativo dal 1998, utilizza un forno a griglia costituito da sei corsie parallele; ogni corsia ha quindici gradini in movimento lungo i quali scorrono i rifiuti e il conseguente continuo rimescolamento ne facilita la combustione che, nella parte terminale del forno, è mantenuta a una temperatura massima intorno a 1000 °C. Tutti gli incombusti sotto forma di scorie (ceneri pesanti) si raccolgono al fondo della griglia e, dopo il loro raffreddamento con elettrocalamite, si recupera il ferro e si provvede allo smaltimento della frazione residua.

I fumi, dopo aver ceduto calore alla caldaia per produrre elettricità e acqua calda per il teleriscaldamento, vanno all'impianto di trattamento fumi, finalizzato a ridurre gli inquinanti in uscita al camino. Il primo trattamento dei fumi avviene con l'aggiunta di calce idrata e carbone attivo in polvere. La calce idrata serve per neutralizzare e assorbire i vapori acidi (acido cloridrico, acido fluoridrico, anidride solforosa), mentre il carbone attivo assorbe i microinquinanti (metalli, diossine, furani, policlorobifenili, idrocarburi policiclici aromatici). Dopo questo trattamento, le polveri di sali di calcio e di carbone, insieme alle polveri formatesi durante l'incenerimento, vanno ai filtri a maniche, che sono fatte di feltri di fibra sintetica, ognuna delle quali è lunga sette metri e con un diametro di tredici centimetri. I fumi attraversano le maniche dall'esterno all'interno, depositando sull'esterno del feltro le polveri e così depolverati sono immessi in atmosfera attraverso il camino.

Periodicamente lo strato di polvere che si forma sull'esterno delle maniche viene scollato meccanicamente con soffi d'aria compressa e questa miscela di ceneri, polvere di carbone e carbonati (ceneri leggere), dopo un opportuno stoccaggio, viene avviata allo smaltimento.

Nel 2005, l'inceneritore di Brescia ha incenerito 756.813 tonnellate di rifiuti classificabili come urbani, assimilati, speciali e biomasse e ha prodotto 136.268 tonnellate di ceneri pesanti e 31.121 tonnellate di ceneri leggere.

Pertanto, il peso di tutte le ceneri prodotte dall'inceneritore di Brescia corrisponde complessivamente al 22,1% del peso dei rifiuti trattati in questo impianto, di cui il 18% è dovuto alle polveri pesanti e il 4,1% alle polveri leggere.

Per l'incenerimento dei rifiuti urbani, oltre al forno a griglia, si usano anche i forni a letto fluido; in questo caso i rifiuti, selezionati prima del trattamento per togliere rifiuti ingombranti e non combustibili, sono conferiti in un forno dove un letto di sabbia ad alta temperatura è tenuto in continuo rimescolamento.

Un vantaggio di questi impianti è quello di produrre una bassa quantità di ceneri pesanti (circa il 5% in peso, rispetto al peso dei rifiuti trattati) attribuibile sia alla selezione a monte dei rifiuti, sia alla parziale incorporazione nel letto fluido delle ceneri di dimensioni più ridotte.

Nel 2001, in Giappone, è stato effettuato uno studio su diciannove inceneritori a griglia e sette inceneritori a letto fluido.² I risultati dimostravano una grande variabilità nella quantità di ceneri prodotte per tonnellata di rifiuti urbani inceneriti. Nei forni a griglia la quantità più elevata di ceneri pesanti era di 167,3 kg/t, la più bassa 60,3 kg/t; la produzione di ceneri leggere (esclusi i reattivi solidi aggiunti per il trattamento fumi) era compresa tra un massimo di 109 kg/t a un minimo di 11,7 kg/t, con i valori più bassi negli impianti con forno a griglia. Questi valori sono più bassi di quelli riportati per l'inceneritore di Brescia.

Diversi fattori possono spiegare queste e altre differenze, anche importanti, che caratterizzano sia la quantità sia la composizione chimica delle ceneri prodotte da ciascun inceneritore. Per esempio, lo studio giapponese prima citato è stato effettuato dopo l'introduzione della legge per il riciclo degli elettrodomestici, resa operativa in Giappone nel 2001. Secondo gli autori, questa potrebbe essere la spiegazione della minore concentrazione di metalli trovati nelle ceneri, rispetto alle concentrazioni misurate in campioni di ceneri raccolte, sempre in Giappone, tra il 1993 il 2000.²

Nell'ipotesi che tutti gli inceneritori italiani abbiano le stesse prestazioni dell'inceneritore di Brescia, è possibile stimare che nel 2006 l'incenerimento dei rifiuti abbia prodotto, in Italia, circa 711.000 tonnellate di ceneri pesanti e 162.000 tonnellate di ceneri leggere a cui si è dovuta trovare un'adeguata e sicura sistemazione.

La conoscenza approfondita e costante sulla presenza nelle ceneri di composti tossici organici e inorganici, sulle loro possibili interazioni con i diversi comparti ambientali e con i soggetti potenzialmente esposti è necessaria per tutelare la salute pubblica; in particolare quella degli operai addetti alla manutenzione degli impianti, alla raccolta, al trasporto e ai trattamenti delle ceneri e quella delle popolazioni potenzialmente esposte agli effetti delle ceneri durante le fasi di lavorazioni, il loro stoccaggio finale nel breve e nel lungo termine e l'eventuale utilizzo.

Questi argomenti saranno l'oggetto di questa rassegna bibliografica.

Caratteristiche chimico fisiche delle ceneri

Si è portati a credere che i rifiuti trattati da un inceneritore, dopo essere stati a lungo nei forni a temperature superiori a 900 °C, come avviene nei moderni inceneritori, lascino solo ceneri inerti, senza problemi ambientali e sanitari.

Questo era quello che i tecnici del settore credevano fino agli anni Settanta, ma numerosi studi, effettuati negli anni Novanta, smentirono queste credenze.

In particolare, alcuni di questi studi, hanno verificato che le ceneri pesanti e leggere, durante il loro stoccaggio in discarica, sviluppano calore in grado di portare la temperatura delle ceneri stesse all'interno della discarica fino a 90 °C.^{3,4} Questo fenomeno è dovuto a reazioni esotermiche a carico di alcuni componenti delle ceneri, quali l'idrolisi di alluminio e solfuro di ferro, l'idratazione di CaO, la carbonatazione del Ca(OH)₂.⁵⁻⁷

Un'elevata temperatura all'interno di una discarica controllata può avere indirettamente conseguenze negative per la salute pubblica in quanto, a temperature superiori a 40 °C, non può essere garantita la tenuta meccanica delle membrane polimeriche⁸ e degli strati di argilla,⁹ di regola posti sul fondo della discarica con lo scopo di bloccare la diffusione nel terreno circostante degli eluati prodotti dalla discarica. Studi approfonditi di questo fenomeno sono stati effettuati sulle sole ceneri pesanti prodotte da un inceneritore tedesco (costruito nel 1996), dopo lo spegnimento in vasche d'acqua, uno stoccaggio per alcune settimane in cumuli all'aperto di due metri di altezza, il recupero del ferro e la successiva messa a discarica. In queste condizioni, la temperatura massima raggiunta sul fondo della discarica, in corrispondenza delle membrane polimeriche è stata di 49,5 °C e temperature critiche per l'integrità della membrana (superiori a 40°C) si sono mantenute per circa un anno.¹⁰

Metalli nelle ceneri

Il trattamento termico a cui sono sottoposti i rifiuti inceneriti non può eliminare i metalli presenti nei rifiuti stessi, ma l'incenerimento, a causa delle complesse reazioni che avvengono durante la combustione dei rifiuti, può trasformarli in forma chimica più tossica o più facilmente biodisponibile per organismi viventi che ne venissero a contatto.

Un esempio è quello del cadmio¹¹ che nei MPC può essere presente sotto forma di solfuro, ossido o metallo; in queste forme la tossicità del cadmio è molto ridotta, in quanto il cadmio metallico, il solfuro e l'ossido di cadmio sono poco solubili in acqua e quindi, se inalati o ingeriti, difficilmente entrano in circolo nell'organismo ospite.

Tuttavia, nei fumi di un inceneritore sono sempre presentate elevate quantità di acido cloridrico (per esempio, dai camini dell'inceneritore di Brescia¹ ogni anno escono 21 tonnellate di acido cloridrico). L'acido cloridrico, reagendo con ossido o solfuro di cadmio, trasforma questi due composti in cloruro di cadmio, un sale molto volatile e molto solubile in acqua e quindi molto tossico, anche perché soggetto a fenomeni di bioaccumulo lungo la catena alimentare. A seguito dell'incenerimento, anche per zinco e piombo si ha la formazione dei rispettivi cloruri volatili.¹² A causa dell'elevata volatilità del cloruro di cadmio e della bassa efficienza di abbattimento nei confronti di questo composto delle migliori tecnologie disponibili fino agli anni Novanta, il cadmio è stato per lungo tempo considerato un trac-

	MPC	Ceneri leggere		Ceneri pesanti	
	media (mg/kg)	media (mg/kg)	cv (%)	media	cv (%)
Cd	7,1	98	94	5,5	79
Cr	15,1	61	48	112,0	47
Pb	141,0	1.878	70	673,0	53
Sb	295,0	435	81	98,0	44
Se	1,7	3,0	81	2,0	76

cv (coefficiente di variazione = deviazione standard/media)

* le analisi sono state effettuate sul sovrappeso di rifiuti indifferenziati di origine urbana

Tabella 1. Concentrazione media di metalli tossici nei materiali post consumo inceneriti* e nelle ceneri leggere e pesanti prodotte nel 2001, da 19 inceneritori giapponesi con forni a griglia.²

Table 1. Mean concentrations of toxic metals in shredded bulky waste, in fly ash and in bottom ash from 19 Japanese stoker incinerators.²

	MPC		Ceneri leggere		Ceneri pesanti	
	min.	max	min.	max	min.	max
Cd	nd	31	220	410	9,8	14
Cr	nd	68	54	210	230,0	280
Pb	nd	219	2.300	3.600	750,0	1.000

nd: inferiore ai valori minimi determinabili

Tabella 2. Concentrazione minima e massima di metalli tossici (mg/kg) nei materiali post consumo prodotti in Corea e nelle ceneri leggere e pesanti prodotte da tre inceneritori coreani con forni a griglia mobile.¹⁴

Table 2: Minimum and maximum concentrations of toxic metals (mg/kg) in post consumer materials and in fly ash and bottom ash produced by three Korean stoker incinerators.¹⁴

ciante dell'inquinamento dell'aria prodotto dagli inceneritori di rifiuti urbani.¹³

Oggi, i più efficaci sistemi di trattamento dei fumi, in particolare l'introduzione dei filtri a maniche e i trattamenti a umido e a secco, riducono la quantità di metalli e di composti tossici che un inceneritore emette in atmosfera, ma, inevitabilmente, aumentano la loro quantità presente nelle ceneri leggere, come confermano studi recenti che fanno riferimento a sei moderni inceneritori con forno a griglia operanti in Giappone e Corea.¹⁴ Nel 2003, nelle ceneri leggere prodotte dagli inceneritori giapponesi, la concentrazione di cadmio risultava compresa tra 20 e 90 mg/kg; molto più inquinate da cadmio risultavano essere le ceneri coreane, con una concentrazione compresa tra 220 e 410 mg/kg. Alte concentrazioni di piombo sono state trovate nelle ceneri prodotte dagli inceneritori operanti in entrambi i Paesi, da 340 a 3.600 mg/kg.

L'elevata variabilità delle concentrazioni di metalli nelle ceneri è dovuta certamente anche alla variabilità della composizione dei metalli nei rifiuti urbani. La sensibile riduzione nelle emissioni degli attuali inceneritori di cadmio e mercurio è dovuta anche al fatto che questi metalli sono in pratica spariti, rispettivamente, dalle plastiche e dalle pile; inoltre, anche il diffondersi di buone pratiche di raccolte differenziate e di riciclo ha avuto certamente un ruolo po-

sitivo nel miglioramento della qualità delle emissioni atmosferiche e delle ceneri degli inceneritori.

In Giappone, nel 2001, è stato realizzato uno studio dettagliato sui metalli presenti nei MPC e nelle ceneri prodotte dalla loro combustione.² Le maggiori concentrazioni di ferro, rame e alluminio si sono trovate nelle ceneri pesanti, mentre i metalli più volatili come cadmio, piombo e zinco si trovavano in maggiore concentrazione nelle ceneri leggere. Questo studio ha dimostrato (tabella 1) che nelle ceneri leggere, ma anche nelle ceneri pesanti, le concentrazioni di metalli tossici (quali cadmio, arsenico, cromo, antimonio e piombo) possono essere a valori più elevati della concentrazione di questi stessi metalli trovati nei materiali post consumo prima del loro incenerimento, in particolare, com'è avvenuto in questo studio, nel sovrapposto dei rifiuti indifferenziati di origine urbana usato per alimentare gli inceneritori.

Risultati simili si sono trovati in uno studio condotto nei primi anni del 2000 su tre inceneritori giapponesi e tre coreani.¹⁴ La tabella 2 mette a confronto le concentrazioni minime e massime di cadmio, cromo e piombo misurate in MPC prodotti in Corea con le concentrazioni degli stessi metalli nelle ceneri prodotte da tre impianti coreani. Anche in questo caso, le concentrazioni misurate testimoniano un possibile aumento delle concentrazioni, in particolare nelle ceneri leggere, rispetto ai materiali inceneriti, ma per il cromo e il piombo l'aumento di concentrazione si riscontra anche nelle ceneri pesanti.

In Corea, i materiali inceneriti con maggiori concentrazioni di metalli tossici risultavano essere gli scarti di carta e di cuoio per il piombo, mentre il cromo è risultato più concentrato negli scarti di plastica. Negli scarti alimentari coreani destinati all'incenerimento, l'unico metallo tossico degno di nota era il cadmio, trovato, in media, a 5 mg/kg. Concentrazioni simili di cadmio sono state trovate in scarti compostabili prodotti in Turchia tra il 2004 e il 2005¹⁵ (concentrazione minima <0,5 mg/kg, massima 2,39 mg/kg). Pertanto, è possibile che la normale concentrazione di cadmio negli scarti di cibo possa essere nettamente inferiore alle concentrazioni di cadmio nelle ceneri di rifiuti indifferenziati prodotte anche dalla loro combustione.

Metalli negli eluati di ceneri

Studi sulla speciazione e la mobilità dei metalli effettuati sulle ceneri leggere prodotte da inceneritori per rifiuti urbani¹¹ hanno verificato che piombo, zinco e cadmio, oltre ad avere un'elevata concentrazione in questa matrice, hanno una elevata mobilità, in quanto sono facilmente lisciviabili. Questo significa che eventuali eluati prodotti da discariche contenenti ceneri, se non adeguatamente segregati o trattati, possono contaminare terreni, corsi d'acqua, coltivazioni.

Ovviamente, per questi stessi motivi, esistono pericoli di contaminazione ambientale se le ceneri vengono riutilizzate senza le dovute attenzioni o, ancor peggio, smaltite in modo illegale.

Prove di lisciviazione effettuate su ceneri prodotte da inceneritori coreani e giapponesi¹⁴ hanno potuto verificare che, nella maggior parte dei campioni testati, le concentrazioni di piombo nell'acqua di lisciviazione sono superiori ai limiti di legge stabiliti da questi due Paesi. Le concentrazioni maggiori di piombo (110±3,4 mg/l) sono state trovate nei campioni di polveri leggere, a fronte di limiti di 3 mg/l e 0,3 mg/l in vigore, rispettivamente, in Corea e in Giappone. Solo le ceneri leggere di uno dei tre inceneritori coreani esaminati hanno dimostrato di poter liberare per lisciviazione una quantità di cadmio (0,71 mg/l) superiore a quella prevista dalla normativa (0,3 mg/l) attualmente vigente in questi due Paesi.

In Giappone e in Corea è in vigore un test di bio-disponibilità nei confronti dei metalli pesanti, un metodo sperimentale che valuta il rischio per la salute umana a seguito dell'ingestione di metalli pesanti, simulando le reazioni del metallo nell'ambiente acido dello stomaco. Tutti i campioni di ceneri (leggere e pesanti) testati, tranne un campione di ceneri pesanti da un impianto giapponese, hanno superato in modo significativo (Pb >250 mg/kg) il valore limite di bio-disponibilità del piombo prevista dalla normativa giapponese, pari a 150 mg/kg.¹⁴

Composti organici persistenti nelle ceneri

Il principale obiettivo dell'incenerimento dei rifiuti urbani è la completa mineralizzazione della componente organica, sia per massimizzare il recupero energetico, sia per eliminare completamente qualunque problema igienico sanitario derivante da questa componente. Anche negli inceneritori più moderni questo obiettivo non è totalmente raggiunto.

Nelle ceneri pesanti e leggere prodotte da cinque inceneritori francesi nei primi anni del 2000, sono stati trovati composti organici in una concentrazione compresa tra 2 e 50 g/kg (peso secco).¹⁶

La composizione di questa frazione organica è molto complessa; abbondano cellulosa e lignina,¹⁷ come pure amminoacidi e carboidrati¹⁸ e composti derivati della decomposizione termica dei materiali organici, quali acidi alifatici e aromatici, stirene e idrocarburi policiclici aromatici.¹⁹

Studi sistematici sulla presenza di composti organici pericolosi nelle ceneri di rifiuti urbani risalgono alla seconda metà degli anni Novanta.²⁰⁻²² Questi studi hanno focalizzato la loro attenzione sui composti organici persistenti e in particolare idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorodibenzo, diossine e dibenzo furani (PCDD/F).

Studi più recenti, pubblicati nel 2006, hanno identificato nelle ceneri anche altri composti d'interesse tossicologico, quali cloro-organici, trovati nelle ceneri di un inceneritore per rifiuti ospedalieri, in funzione in Turchia, le cui concentrazioni, nelle ceneri pesanti (esprese come quantità di cloro organico) erano tra 0,014 e 1,879 mg/kg e nelle ceneri leggere tra 0,004 e 0,062 mg/kg.²³

Anche nelle ceneri leggere di un inceneritore operativo a Milano (dati pubblicati nel 2005) sono stati trovati cloroorganici: penta cloro benzene (31 ng/g), esacloro benzene (34 ng/g), orto trifenil benzene (72 ng/g) e meta trifenil benzene (4,4 ng/g); questi composti sono stati trovati anche nei lisciviati, dopo test di lisciviazione con acqua di queste stesse ceneri leggere.²⁴

Idrocarburi Policiclici Aromatici

Nelle ceneri pesanti prodotte da quattro inceneritori svedesi con forni a griglia sono stati trovati Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). La somma dei 16 IPA che l'Environmental Protection Agency consiglia di misurare era a concentrazioni comprese tra 480 e 3.590 µg/kg di ceneri.²⁵ La somma dei sette IPA classificati come cancerogeni faceva registrare valori compresi tra 89 e 438 µg/kg. Gli autori segnalavano che le più elevate concentrazioni di IPA, trovate in alcuni campioni di ceneri pesanti, superavano il corrispondente valore guida (300 µg/kg) stabilito dal governo svedese per l'uso di terreni sensibili (parchi pubblici, parchi gioco, eccetera) come pure le comuni concentrazioni di IPA cancerogeni che si riscontrano nei terreni delle città svedesi.

Misure di IPA nei materiali post consumo, nelle ceneri pesanti e nelle ceneri leggere di un impianto di incenerimento cinese a letto fluido²⁶ hanno permesso di verificare che nelle ceneri leggere era presente una quantità di IPA cancerogeni, espressa come Tossicità Totale Equivalente (TEQ), maggiore di quella che si trovava nei rifiuti prima del loro incenerimento. In particolare, nelle ceneri leggere, quelle più contaminate, la concentrazione di IPA era compresa tra 6,89 e 9,67 mg TEQ/ kg, a fronte di una concentrazione media di IPA di 1,24 mg TEQ/ kg nei materiali post consumo prima del loro incenerimento.

In un inceneritore a griglia operante in Cina, la concentrazione dei 16 IPA definiti come inquinanti prioritari dall'EPA risultava pari a circa 3.000 µg/kg, sia nelle ceneri leggere sia in quelle pesanti.²⁷ I test di lisciviazione segnalavano che solo gli IPA a basso peso molecolare (<4 anelli aromatici) erano trovati nell'eluato. In questo studio, la decrescente concentrazione di IPA nell'eluato dopo trenta giorni di trattamento era interpretato come un fenomeno di biodegradazione degli IPA stessi indotto da attività microbica.

Diossine

Dagli studi disponibili, la concentrazione di PCDD/F presente nelle ceneri è molto variabile: nelle ceneri pesanti è compresa tra 5 e 830 ng I-TEQ/ kg, nelle ceneri leggere tra 100 e 21.000 ng I-TEQ/ kg.²⁸⁻³³

Uno studio dettagliato³² sulle concentrazioni di PCDD/F lungo la linea fumi di un inceneritore italiano, con un moderno trattamento fumi (filtri a manica, lavaggio in contro corrente e un catalizzatore finale per abbattere ossidi di azo-

to e PCDD/F) ha dato i seguenti risultati: la concentrazione di PCDD/F nei fumi, all'uscita del camino, è compresa tra 34 e 5 pg I-TEQ Nm⁻³, prestazioni confrontabili con l'inceneritore di Brescia (da 1,6 a 7 pg I-TEQ Nm⁻³), in entrambi i casi ampiamente all'interno degli attuali limiti di legge (100 pg I-TEQ Nm⁻³).

Le maggiori quantità di PCDD/F, nei residui solidi dell'inceneritore, sono state trovate nelle ceneri e nei fanghi prodotti da questo impianto.

In particolare, nelle ceneri pesanti sono state trovate 34,1 ng I-TEQ/ kg, nelle ceneri leggere della caldaia 116,9 ng I-TEQ/kg, nelle ceneri leggere trattenute dai filtri a maniche 193,8 ng I-TEQ/kg e nei fanghi prodotti dai trattamenti a umido dei fumi 604 µg I-TEQ/kg.

Uno studio simile è stato effettuato nel 1999 in Spagna sull'inceneritore di Tarragona,²⁸ dotato di un sistema di trattamento fumi simile a quello dell'inceneritore di Brescia. Le concentrazioni di PCDD/F a camino risultavano comprese tra 3 e 20 pg I-TEQ Nm⁻³ e le concentrazioni medie nelle ceneri leggere e nelle ceneri pesanti erano rispettivamente 512 ng I-TEQ/kg e 10 ng I-TEQ/kg.

In entrambi questi studi è stata stimata la quantità di PCDD/F prodotta per unità di peso di MPC incenerito che, dopo l'incenerimento, si ritrovava nelle ceneri e nei fumi.

La tabella 3 sintetizza questi risultati; in entrambi gli impianti, la quantità di PCDD/F (I-TEQ) presenti nei fumi e nelle ceneri, a seguito dell'incenerimento di una tonnellata di MPC, è simile nei due impianti e la maggior parte di questi composti si trova nelle ceneri.

Nello studio spagnolo,²⁸ le quantità di PCDD/F effettivamente presenti nei rifiuti urbani utilizzati per alimentare l'inceneritore sono state misurate prima dell'incenerimento; in sette diverse misure effettuate con frequenza mensile nel corso del 1999 le concentrazioni medie variavano tra 2,2 e 7 µg I-TEQ ton⁻¹, con il valore più frequente pari a 2,7 µg I-TEQ ton⁻¹. In un solo campione fu trovata una concentrazione media di 64,1 µg I-TEQ ton⁻¹. Le stesse misure ripetute nel marzo del 2000, confermavano questi dati: nei rifiuti avviati all'incenerimento in 17 campioni su 18, la concentrazione di PCDD/F nei rifiuti erano comprese tra 1,5 e 8,6 µg I-TEQ ton⁻¹. Un unico cam-

	Inceneritore italiano I-TEQ (µg ton ⁻¹)	Inceneritore spagnolo I-TEQ (µg ton ⁻¹)
ceneri pesanti	7,59	2,34
ceneri leggere	2,68	11,03
fumi camino	0,17	0,03
totale	10,44	13,36

Tabella 3. Flusso di PCDD/F per tonnellata di MPC inceneriti, in uscita da due inceneritori europei.^{28,34}

Table 3. Flux of PCDD/F in the output residues from an Italian and a Spanish incinerator.^{28,34}

Test usato	Anno	Ceneri	Paese	Metodo estrazione	Risultato
Ames ⁴⁸	1990	pesanti e leggere	USA	cloruro metilene – metanolo	+
				soluzione acquosa acida	-
Ames ⁵⁰	2004	pesanti	Europa	acqua deionizzata	-
Micronuclei Vicia Fava ^{50,51}	2004	pesanti	Cina	acqua deionizzata	+
				acqua deionizzata	+
				acido acetico pH 4,9	+
				acido acetico pH 2,9	+
Microtox ⁴⁹	2002	pesanti	B, F, D, I, UK	acqua deionizzata	+
Inibizione crescita alghe ⁴⁹	2002	pesanti	B, F, D, I, UK	acqua deionizzata	+
Inibizione crescita <i>Lactuca sativa</i> ⁴⁹	2002	pesanti	B, F, D, I, UK	acqua deionizzata	+
Inibizione mobilità <i>Dafnia magna</i> ⁴⁹	2002	pesanti	B, F, D, I, UK	acqua deionizzata	+
Inibizione crescita <i>Escherichia coli</i> ⁵²	2006	pesanti e leggere	Taiwan	soluzione salina	+

Tabella 4. Materiali, metodi e risultati di studi tossicologici condotti su eluati di ceneri prodotte da impianti di incenerimento rifiuti urbani.

Table 4. Material, methods and results of toxicological studies carried out on leachates from ashes produced by Municipal Urban Waste incinerators.

pione risultava molto più contaminato da PCDD/F: 45,2 µg I-TEQ ton⁻¹.

Pertanto questo studio ha potuto verificare che, nel periodo oggetto di analisi (1998-2000), le quantità di diossine presenti nei MPC prodotti a Tarragona, nella maggior parte dei casi, erano inferiori alle quantità trovate, complessivamente, nei residui gassosi (fumi) e solidi (ceneri) prodotti dall'incenerimento di questi stessi rifiuti.

Lo studio condotto da Giugliano et al.³² non ha effettuato la misura in contemporanea sui MPC inceneriti durante la propria sperimentazione, ma si è limitato a confrontare la quantità di diossine emesse dall'inceneritore con la quantità di diossine riportata da dati di letteratura non aggiornati, in quanto pubblicati tra il 1991 e il 1998 e, in alcuni casi, relativi a rifiuti prodotti nel 1980. In base a questa rassegna bibliografica, la concentrazione di PCDD/F era stimata compresa tra 10 e 250 µg I-TEQ ton⁻¹, con valori medi intorno a 50 µg I-TEQ ton⁻¹. Questo confronto ha portato gli autori a concludere che impianti d'incenerimento dotati di tecnologie di combustione e trattamento fumi come quello da loro studiato, abbiano la potenzialità di distruggere gran parte delle diossine presenti nei rifiuti trattati.

In Europa, la quantità di PCDD/F, stimata essere emessa nel 2005 da tutte le fonti civili e industriali è inferiore dell'86% rispetto alla quantità stimata essere emessa dalle stesse fonti nel 1985.³⁵

Conseguentemente, nelle ultime decadi, importanti riduzioni delle concentrazioni di PCDD/F sono state riscontrate negli alimenti³⁶⁻³⁹ e conseguentemente nella frazione umida dei rifiuti urbani.

Le minori emissioni di PCDD/F hanno anche avuto un riflesso positivo nei fanghi prodotti dagli impianti di depurazione delle acque fognarie,⁴⁰ fanghi che spesso, dopo disidratazione, sono smaltiti negli impianti di incenerimento di rifiuti urbani.

Pertanto è ipotizzabile che anche nei rifiuti urbani le con-

centrazioni di PCDD/F siano in diminuzione, anche grazie al progressivo miglioramento della qualità delle raccolte differenziate.

Valutazioni fatte sui migliori inceneritori operanti nei primi anni del 2000, in Europa³⁴ stimano fattori di emissione complessiva di PCDD/F (fumi + ceneri) compresi tra 1,5 e 45 µg I-TEQ per tonnellata di materiali inceneriti, con i valori più bassi negli impianti con un trattamento di degradazione catalitica dei microinquinanti organici.

Il più basso fattore di emissione di PCDD/F (1,5 µg I-TEQ per tonnellata) di questi inceneritori è uguale alla più bassa concentrazione di PCDD/F trovata nel 2000 nei MPC catalani,²⁸ pertanto, affermare, come è stato fatto, che gli inceneritori dell'ultima generazione producono meno diossine di quanto ce ne siano nei rifiuti «termovalorizzati» richiede per lo meno, il supporto di accurate misurazioni sia nei rifiuti inceneriti sia nelle emissioni dell'inceneritore.

PCDD/F negli eluati di ceneri

I test di lisciviazione confermano che, in particolari condizioni, i PCDD/F presenti nelle ceneri, sia leggere sia pesanti, possono essere liscivate e rese biodisponibili in quantità non trascurabile e con effetti ecotossici misurabili.

Diossine e furani sono poco solubili in acqua deionizzata, ma la loro solubilità aumenta molto se si usa acido acetico al 5%, in particolare con le ceneri leggere.⁴¹ La lisciviazione di diossine dalle ceneri leggere aumenta in modo significativo in presenza di tensioattivi di largo uso, quali gli alchil benzen sulfonati,⁴¹⁻⁴² e di acidi umici disciolti,⁴³ situazioni possibili quando le ceneri pesanti sono smaltite insieme a rifiuti urbani o usate come materiale di copertura dei rifiuti. In effetti, quantità non trascurabili di PCDD/F (0,65-5,88 pg TEQ/l) e di PCB diossino simili (0,05-0,32 pg-TEQ/l) sono state trovate negli eluati di 12 discariche coreane,⁴⁴ dove i rifiuti urbani erano mescolati a ceneri da impianti per l'incenerimento di rifiuti urbani. Altri studi, condotti

su discariche coreane,⁴⁵ correlavano le elevate concentrazioni di PCDD/F negli eluati con il contenuto di carbonio organico solubile presente negli eluati stessi, ruolo confermato da studi condotti in impianti pilota in cui si simulavano i fenomeni di lisciviazione che avvengono all'interno di una discarica.⁴⁶

Nell'ultima decade, la maggior parte degli studi che hanno avuto come oggetto le ceneri prodotte dall'incenerimento di rifiuti solidi urbani hanno riguardato composizione chimica, caratteristiche mineralogiche e le modalità di lisciviazione dei metalli pesanti. Studi sugli effetti tossici ed ecotossici delle ceneri e dei loro eluati sono in numero molto minore⁴⁷⁻⁵² e molti di essi sono stati effettuati in anni recenti (2002-2007). La tabella 4 sintetizza materiali, metodi e risultati di questi studi. Lo studio ecotossicologico più esteso è stato realizzato da Lapa et al.;⁴⁹ ceneri pesanti prodotte da sette inceneritori, di cui tre operanti in Belgio, gli altri in Francia, Germania, Italia, e Regno Unito, sono state liscivate con acqua deionizzata. I lisciviati sono stati sottoposti a cinque diversi test di ecotossicità (tabella 4).

Tutti i campioni di eluati testati, tranne uno, sono stati classificati come ecotossici, in quanto almeno uno dei test biologici è risultato positivo con superamento dei limiti stabiliti in precedenza.

Eluati di ceneri pesanti trattate con acqua deionizzata⁵⁰ e con acqua a diverso pH acido⁵¹ sono risultati positivi al test dei micronuclei applicato a cellule di radici di *Vicia faba*. Questo effetto, in entrambi gli studi, è stato attribuito alla presenza nell'eluato di metalli genotossici in grado di attivare a livello cellulare fenomeni di stress ossidativo.

Test di mutagenicità realizzati con il metodo di Ames sono risultati negativi con eluati di ceneri ottenuti con acqua deionizzata.⁵⁰ Questo risultato era atteso, in quanto le estrazioni con acqua deionizzata solubilizzano in prevalenza metalli e il test di Ames è poco sensibile a questi elementi. Lo stesso test, applicato all'inizio degli anni Novanta a ceneri pesanti e leggere provenienti dall'inceneritore di Chicago ed estratti con cloruro di metilene⁴⁸ ha invece dato risultati positivi e l'eluato così ottenuto è risultato mutageno dopo diversa attivazione metabolica: 103,46 revertants/g (TA98); 247,5 revertants/g (TA100). Questi risultati sono interpretati con l'attività mutagena di composti organici liposolubili presenti nelle ceneri e resi biodisponibili dal solvente apolare utilizzato per l'estrazione.

L'inibizione alla crescita di *E. coli* DH5 è stata usata per classificare la tossicità dei diversi tipi di ceneri prodotte da un inceneritore di rifiuti urbani ed eluite con acido acetico diluito.⁵² L'inibizione alla crescita è stata riscontrata a concentrazioni molto basse, suggerendo il seguente ordine di tossicità delle ceneri, attribuita alla presenza di cloruri (in parentesi le concentrazioni al di sopra delle quali è stata osservata la completa inibizione della crescita cellulare): ceneri da lavaggio (0,0195 g/l), ceneri pesanti (0,156 g/l), ceneri da separazione (0,625 g/l).

Discussione

L'incenerimento dei rifiuti di rifiuti urbani in impianti dedicati ha avuto diffusione in Inghilterra e negli Stati Uniti, a partire dalla fine del 1800. Da allora, la storia di questa tecnologia è caratterizzata dal suo continuo adeguamento a norme di tutela ambientale sempre più restrittive e alla scoperta di nuovi e diversi effetti negativi indotti dal processo di incenerimento, quali l'emissione in atmosfera di metalli pesanti e composti organici clorurati.⁵³ Oggi, i fattori di emissioni di inquinanti aeriformi sono stati fortemente ridotti, grazie a complessi e costosi trattamenti fumi e gli inceneritori costruiti con le attuali migliori tecnologie disponibili rispettano ampiamente i limiti di legge.

Inevitabilmente, questo miglioramento tecnologico ha spostato una parte dei problemi ambientali dai fumi alle ceneri prodotte da questi impianti.

La rassegna bibliografica che abbiamo presentato evidenzia alcuni di questi problemi: nelle ceneri e nei loro eluati sono presenti metalli e composti organici potenzialmente tossici, molto spesso a concentrazioni maggiori di quelle riscontrabili nei MPC prima del loro incenerimento; una parte di composti organici assorbiti alle ceneri si forma durante la combustione e la stessa combustione rende più biodisponibili alcuni metalli; una maggiore biodisponibilità di composti organici si può verificare nella fase di stoccaggio in discarica; le reazioni esotermiche delle ceneri, se non adeguatamente controllate, possono diminuire l'impermeabilità delle discariche. Test genotossici hanno messo in evidenza un fatto relativamente nuovo: la genotossicità di eluati da polveri pesanti, fino a oggi considerate meno problematiche dal punto di vista dell'impatto ambientale e pertanto candidate, dopo opportuni trattamenti, a forme di riciclo in manufatti cementizi, asfaltatura strade, riempimenti edili. Questo effetto genotossico richiede conferme e lo sviluppo di test più affidabili, in quanto, per esempio, il test del micronucleo in cellule vegetali, ancorché risultato positivo nei confronti di eluati di ceneri pesanti in almeno due studi indipendenti,^{50,51} è generalmente ritenuto ancora di limitata predittività per l'elevata instabilità del genoma vegetale.

Per la loro natura, le ceneri prodotte dall'incenerimento dei rifiuti hanno una composizione molto variabile, corrispondente principalmente alla variabilità del rifiuto incenerito, variabilità che a sua volta dipende dai cambiamenti nei consumi, nei modi di produzione, nei metodi adottati per la gestione dei rifiuti.

Se, come pare, è inevitabile provvedere a forme di riciclo delle ingenti quantità di ceneri pesanti che si producono e si produrranno in Europa è assolutamente indispensabile che si prescrivano adeguati controlli in continuo anche sulle ceneri prodotte per verificare la loro idoneità a forme di riciclo, comunque possibili dopo sicuri processi di inertizzazione.

Per il momento, la maggior parte delle 711.000 tonnellate di ceneri pesanti, che si stima abbiano prodotto gli incene-

ritori italiani nel 2005, sono state poste insieme ai rifiuti urbani in discariche con caratteristiche idonee per raccogliere rifiuti non pericolosi. Come si è visto,⁴⁴ il mescolamento di ceneri con rifiuti urbani, può facilitare la mobilità di PCDD/F assorbiti alle ceneri, pertanto è altamente raccomandabile che l'impermeabilizzazione di queste discariche e la composizione dei loro eluati sia costantemente sotto controllo. E anche la durata di questi controlli merita la dovuta attenzione, in quanto poco o nulla si sa sull'andamento nel tempo delle concentrazioni di composti organici persistenti, quali PCDD/F e PAH, in un ambiente particolare quale quello del corpo di una discarica.

Le 162.000 tonnellate di ceneri volanti che abbiamo stimato essere state prodotte nel 2005, sono state inviate in apposite discariche controllate, idonee a stoccare in sicurezza questo tipo di rifiuti, classificati come rifiuti tossici per il presumibile alto contenuto di metalli pesanti, PCDD/F, IPA. Anche in questo caso sarebbe il caso di chiedersi se i controlli previsti per il monitoraggio delle discariche controllate, sono sufficienti a garantire la tutela dell'ambiente, specialmente nel lungo periodo.

Attualmente, in Italia, solo una piccola parte delle ceneri pesanti è utilizzata come materia prima dell'industria cementiera per la produzione di clinker, come previsto dal DM 5/2/97 e 5/2/98.

In altri Paesi europei con una lunga tradizione di incenerimento dei rifiuti urbani quali Olanda, Belgio, Germania, Francia, le ceneri pesanti sono già ora in gran parte riciclate come materiali di riempimento in opere edili, per la produzione di cemento e di asfalto. Questo uso è condizionato da specifici adempimenti, diversi in ciascun paese, che di solito fanno riferimento soltanto alla concentrazione di metalli trovati nell'eluato oppure a pre trattamenti di inertizzazione. Se il riciclo non è possibile, come di solito avviene per le ceneri leggere, si provvede alla messa in discarica con livelli di sicurezza consona con la concentrazione di composti tossici trovata nelle ceneri.⁵⁴

La Direttiva europea 2000/76/EC che norma l'incenerimento dei rifiuti, per quanto riguarda i residui solidi derivanti da questo trattamento, all'articolo 9, si limita a raccomandare la minimizzazione della loro quantità e della loro pericolosità. Secondo questa stessa Direttiva il destino finale da privilegiare dovrebbe essere il riciclo, ma sia in questo caso che nell'eventuale messa a discarica «appropriati test dovranno essere condotti per stabilire le caratteristiche chimico fisiche e il potenziale inquinamento dei diversi residui dell'incenerimento. Le analisi riguarderanno la frazione totale solubile e la frazione solubile dei metalli pesanti».

La decisione del Consiglio europeo del 19.12.2002 stabilisce criteri e procedure per le caratteristiche dei rifiuti da conferire nelle diverse tipologie di discariche previste dalla normativa europea: per rifiuti inerti, per rifiuti non pericolosi, per rifiuti pericolosi.

Questi criteri fanno riferimento alla concentrazione di determinati metalli, di cloruri, fluoruri e solfati, di carbonio organico disciolto e di solidi totali disciolti negli eluati ottenuti con tre tecniche diverse.

Criteri simili sono adottati dai paesi membri dell'Unione, ma con valori limite diversi tra Paese e Paese e con diversi metodi di lisciviaggio.

Le possibili conseguenze di questa diversa normativa sono state oggetto di uno specifico studio.⁵⁴ Ceneri pesanti e leggere prodotte da un inceneritore belga sono stati estratte con le diverse metodologie in vigore nei principali paesi europei e le concentrazioni dei metalli così ottenuti sono stati confrontate con i valori limiti in vigore negli stessi paesi per definire i possibili trattamenti finali.

In base ai risultati di questo studio, le ceneri pesanti tal quali avrebbero potuto essere riciclate nel pieno rispetto delle leggi nazionali in vigore in Olanda e in Francia, mentre nel Belgio e in Germania, il riciclo avrebbe richiesto ulteriori trattamenti di inertizzazione.

Per quanto riguarda le ceneri leggere, senza nessun trattamento potevano essere conferite in discariche per rifiuti pericolosi in Olanda, mentre in Germania e nelle Fiandre, in base alla normativa Europea, questo stoccaggio era possibile solo con una aggiunta del 20% di cemento; questo accorgimento tuttavia non sarebbe stato sufficiente in Francia, la cui normativa avrebbe richiesto una inertizzazione con più del 40% di cemento.

I risultati di questo studio evidenziano un problema reale: le diverse legislazioni nei Paesi europei possono indurre la spedizione verso i Paesi con norme meno restrittive d'ingenti quantità di ceneri, con l'obiettivo di risparmiare sui costi delle analisi, dei trattamenti, di smaltimento.

L'attuale tendenza ad armonizzare tra i Paesi dell'Unione le normative sullo smaltimento dei rifiuti dovrebbe evitare questo problema.

Forti ritardi invece ci sono sulla armonizzazione delle norme che autorizzano il riciclo in sicurezza delle ceneri pesanti prodotte dagli inceneritori europei.

Le grandi quantità di ceneri prodotte e l'aumento dei costi del loro smaltimento spinge alla scelta del loro riciclo. Gli effetti eco tossici e genotossici degli eluati delle ceneri, evidenziati dai diversi studi presentati in questa rassegna, suggeriscono che prima che questa pratica si diffonda, sia opportuno emanare una normativa europea che regoli il riciclo delle ceneri prodotte dall'incenerimento dei rifiuti.

Tale norma, oltre ai test chimici ormai consolidati, quali l'analisi dei metalli pesanti, deve prevedere anche l'analisi di composti organici persistenti e adeguati test tossicologici in grado di garantire nel tempo l'innocuità di questi usi.

Contemporaneamente, in considerazione dei potenziali rischi per l'ambiente, specialmente quelli a lungo termine, che questa rassegna ha descritto, e al prevedibile ulteriore aumento dei costi dello smaltimento attraverso inceneri-

mento, anche a causa della doverosa inertizzazione di tutte le ceneri prodotte, sarebbe opportuno che nei Paesi dell'Unione, e in particolare in Italia, si rafforzasse la consapevolezza dell'assoluta priorità da dare a politiche di riduzione alla fonte,⁵⁵ di riuso, di riciclo,⁵⁶⁻⁵⁸ di trattamenti meccanico-biologici della frazione organica biodegradabile,⁵⁹⁻⁶⁰ scelte che, a costi più contenuti, garantiscono un minor impatto ambientale e maggiori risparmi energetici rispetto all'incenerimento.⁶¹

Conflitti di interesse: nessuno

Bibliografia

- Rapporto dell'osservatorio sul funzionamento del termoutilizzatore di Brescia, relativo agli anni 2004 e 2005. Brescia: Comune di Brescia Settore Ambiente e Ecologia, 2006.
- Jung CH, Matsuto T, Tanaka N, Okada T. Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Manag* 2004; 24(4):381-91.
- Johnson SBS, Baccini P. Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. *Environ Sci Technol* 1995; 28: 142-47.
- Dugenes S. MSWI bottom ash: characterization and kinetic studies of organic matter. *Environ Sci Technol* 1999; 33: 1110-15.
- Klein R, Nestle N, Niessner R, Baumann T. Numerical modelling of the generation and transport of heat in a bottom ash monofill. *J Hazard Mater* 2003; 100(1-3): 147-62.
- Yan J, Bäverman C, Moreno L, Neretnieks I. Neutralising processes of municipal solid waste incineration bottom ash in a flow-through system. *Sci Total Environ* 1999; 227: 1-11.
- Rendek E, Ducom G, Germain P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *J Hazard Mater* 2006; 128(1): 73-79.
- Albano C, Trujillo, J, Caballero, A, Brito, O. Application of different kinetic models for determining thermal stability of PA 66/HDPE blends. *Polym Bull* 2001; 531-38.
- Southern JM, Rowe RK. Modelling of thermally induced desiccation of geosynthetic clay liners. *Geotextiles and Geomembranes* 2005; 23: 425-42.
- Klein R, Baumann T, Kahapka E, Niessner R. Temperature development in a modern municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash landfill with regard to sustainable waste management. *J Hazard Mater* 2001; 83(3): 265-80.
- Liu F, Liu JG, Yu QF, Nie YF. Chemical speciation and mobility of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash. *J Environ Sci (China)* 2004; 16(6): 885-88.
- Verhulst D, Buekens A, Spencer PJ, Eriksson G. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under conditions of incineration furnaces. *Environ Sci Technol* 1996; 30: 50-56.
- Valerio F, Pala M, Piccardo MT. Exposure to airborne cadmium in some Italian urban areas. *Sci Total Environ* 1995; 172: 57-63.
- Shim YS, Rhee SW, Lee WK. Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan. *Waste Manag* 2005; 25(5): 473-80.
- Nas SS, Bayram A. Municipal solid waste characteristics and management in Gumushane, Turkey. *Waste Manag*. In Press, Corrected Proof.
- Rendek E, Ducom G, Germain P. Assessment of MSWI bottom ash organic carbon behavior: A biophysicochemical approach. *Chemosphere* 2007; 67(8): 1582-87.
- Pavasars I. Composition of organic matter in bottom ash from MSWI. Waste Management Series. In: G.R. Woolley JJJMGPJW, ed. Waste Materials in Construction Wascon 2000 - Proceedings of the International Conference on the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, Harrogate, England 31 May, 1-2 June 2000: Elsevier Science Ltd 2000: 241-46.
- Zhang S, Herbell JD, Gaye-Haake B. Biodegradable organic matter in municipal solid waste incineration bottom ash. *Waste Manag* 2004; 24(7): 673-79.
- Ferrari S, Belevi H, Baccini P. Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues. *Waste Manag* 2002; 22(3): 303-14.
- Di Palo C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from solid waste incinerator equipped with an after-combustion. *Fuel and Energy Abstracts* 1997; 38: 351.
- Kosson DS, van der Sloot HA, Eighmy TT. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J Hazard Mater* 1996; 47: 43-75.
- Ibanez R, Andres A, Viguri JR, Ortiz I, Irabien JA. Characterisation and management of incinerator wastes. *J Hazard Mater* 2000; 79(3): 215-27.
- Durmusoglu E, Bakoglu M, Karademir A, Kirli L. Adsorbable Organic Halogens (AOXs) in Solid Residues from Hazardous and Clinical Waste Incineration. *J Environ Sci Health, Part A* 2006; 41(8): 1699-714.
- Korenkova E, Matisova E, Slobodnik J. Application of large volume injection GC-MS to analysis of organic compounds in the extracts and leachates of municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Manag* 2006; 26(9): 1005-16.
- Johansson I, van Bavel B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in weathered bottom ash from incineration of municipal solid waste. *Chemosphere* 2003; 53(2): 123-28.
- Zhou HC, Zhong ZP, Jin BS, Huang YJ, Xiao R. Experimental study on the removal of PAHs using in-duct activated carbon injection. *Chemosphere* 2005; 59(6): 861-69.
- Liu Y, Li Y, Li X, Jiang Y. Leaching behavior of heavy metals and PAHs from MSWI bottom ash in a long-term static immersing experiment. *Waste Manag* 2008; 28(7): 1126-36.
- Abad E, Adrados MA, Caixach J, Rivera J. Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant. *Environ Sci Technol* 2002; 36(1): 92-99.
- Johnke B, Stelzner E. Results of the German dioxin measurement programme at MSW incinerators. *Waste Manag Res* 1992; 10: 345-55.
- Riedel H, Hentschel B, Thoma H. Organic pollutants in stack gases compared to solid emissions of municipal solid waste incinerators. *Organohalogen Compd* 1999; 40: 465-69.
- Shin D, Choi S, Oh JE, Chang YS. Evaluation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran (PCDD/F) emission in municipal solid waste incinerators. *Environ Sci Technol* 1999; 33: 2657-66.
- Giugliano M, Cernuschi S, Grosso M, Miglio R, Aloigi E. PCDD/F mass balance in the flue gas cleaning units of a MSW incineration plant. *Chemosphere* 2002; 46(9-10): 1321-28.
- Giugliano M, Cernuschi S, Grosso M, Aloigi E, Miglio R. The flux and mass balance of PCDD/F in a MSW incineration full scale plant. *Chemosphere* 2001; 43(4-7): 743-50.
- Grosso M, Cernuschi S, Giugliano M, Lonati G, Rigamonti L. Environmental release and mass flux partitioning of PCDD/Fs during normal and transient operation of full scale waste to energy plants. *Chemosphere* 2007; 67(9): S334-43.
- Quass U, Fermann M, Broker G. The European dioxin air emission inventory project-final results. *Chemosphere* 2004; 54(9): 1319-27.
- Gómara B, Bordajandi LR, Fernández MA et al. Levels and trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in Spanish commercial fish and shellfish products, 1995-2003. *J Agric Food Chem* 2005; 53(21): 8406-13.
- Knutzen J, Bjerkeng B, Naes K, Schlabach M. Polychlorinated dibenzofurans/dibenzo-p-dioxins (PCDF/PCDDs) and other dioxin-like substances in marine organisms from the Greenland fjords, S. Norway, 1975-2001: present contamination levels, trends and species specific accumulation of PCDF/PCDD congeners. *Chemosphere* 2003; 52(4): 745-60.
- Schmid P, Gujer E, Zennegg M, Studer C. Temporal and local trends of PCDD/F levels in cow's milk in Switzerland. *Chemosphere* 2003; 53(2): 129-36.
- Fernández MA, Gómara B, Bordajandi LR et al. Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Spain. *Food Addit Contam* 2004; 21(10): 983-91.
- Eljarrat E, Caixach J, Rivera J. A comparison of TEQ contributions

- from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain. *Chemosphere* 2003; 51(7): 595-601.
41. Yasuhara A, Katami T. Leaching behavior of polychlorinated dibenzop-dioxins and furans from the fly ash and bottom ash of a municipal solid waste incinerator. *Waste Management* 2007; 27(3): 439-47.
 42. Schramm KW, W. ZW, Henkelmann B et al. Influence of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) as organic cosolvent on leaching behaviour of PCDD/Fs from fly ash and soil. *Chemosphere* 1995; 31: 3445-53.
 43. Kim YJ, Lee DH, Osako M. Effect of dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash-laboratory experiment using Aldrich humic acid. *Chemosphere* 2002; 47(6): 599-605.
 44. Ham SY, Kim YJ, Lee DH. Leaching characteristics of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from landfills containing municipal solid waste and incineration residues. *Chemosphere* 2008; 70(9): 1685-93.
 45. Choi KI, Lee DH. PCDD/DF in leachates from Korean MSW landfills. *Chemosphere* 2006; 63(8): 1353-60.
 46. Osako M, Kim YJ, Lee DH. A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residue. *Chemosphere* 2002; 48(8): 849-56.
 47. Schramm KW, Hofmaier A, Klobasa O, Kaune A, Ketttrup A. Biological in vitro emission control. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999; 49: 199-210.
 48. Silkowski MA, Smith SR, Plewa MJ. Analysis of the genotoxicity of municipal solid waste incinerator ash. *Science Total Environ* 1992; 111(2-3): 109-24.
 49. Lapa N, Barbosa R, Morais J, Mendes B, Mehu J, Santos Oliveira JF. Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Manag* 2002; 22(6): 583-93.
 50. Radetski CM, Ferrari B, Cotelle S, Masfaraud JF, Ferard JF. Evaluation of the genotoxic, mutagenic and oxidant stress potentials of municipal solid waste incinerator bottom ash leachates. *Sci Total Environ* 2004; 333(1-3): 209-16.
 51. Feng S, Wang X, Wei G, Peng P, Yang Y, Cao Z. Leachates of municipal solid waste incineration bottom ash from Macao: Heavy metal concentrations and genotoxicity. *Chemosphere* 2007; 67(6): 1133-37.
 52. Lin KL, Chen BY. Understanding biotoxicity for reusability of municipal solid waste incinerator (MSWI) ash. *J Hazard Mater* 2006; 138(1): 9-15.
 53. Walsh DC, Chillrud SN, Simpson HJ, Bopp RF. Refuse incinerator particulate emissions and combustion residues for New York City during the 20th century. *Environ Sci Technol* 2001; 35(12): 2441-47.
 54. Van Gerven T, Geysen D, Stoffels L, Jaspers M, Wauters G, Vandecasteele C. Management of incinerator residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison. *Waste Manag* 2005; 25(1): 75-87.
 55. McGrath C. Waste minimisation in practice. *Resources, Conservation and Recycling* 2001; 32: 227-38.
 56. Samakovlis E. Revaluing the hierarchy of paper recycling. *Energy Economics* 2004; 26: 101-22.
 57. Patel M, von Thienen N, Jochem E, Worrell E. Recycling of plastics in Germany. *Resources, Conservation and Recycling* 2000; 29: 65-90.
 58. Sahlin J, Ekvall T, Bisailon M, Sundberg J. Introduction of a waste incineration tax: Effects on the Swedish waste flows. *Resources, Conservation and Recycling* 2007; 51: 827-46.
 59. Bezama A, Aguayo P, Konrad O, Navia R, Lorber KE. Investigations on mechanical biological treatment of waste in South America: Towards more sustainable MSW management strategies. *Waste Management* 2007; 27(2): 228-37.
 60. Koneczny K, Pennington DW. Life cycle thinking in waste management: Summary of European Commission's Malta 2005 workshop and pilot studies. *Waste Manag* 2007; 27(8): S92-97.
 61. Denison RA. Environmental life-cycle comparisons of recycling, land-filling and incineration: a review of recent studies. *Annu Rev Energy Environ* 1996; 21: 191-237.