

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio del carico di contaminanti rilasciati per
lisciviazione dai mozziconi di sigaretta**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessandro Zampa

RELATORE

Chiar.mo Prof. Ivano Vassura

Abstract

L'Organizzazione Mondiale della Sanità indica che nel 2015 sono oltre 1,1 miliardi le persone fumatrici di tabacco. Gran parte dei mozziconi di sigarette è gettato nell'ambiente, infatti se ne stimano $4,5 \cdot 10^{15}$. La cattiva abitudine di gettare mozziconi a terra o negli scarichi idrici, viene verificata anche in Italia dove vengono fumate in media al giorno 160.000.000 di sigarette.

Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare, oltre il contenuto del carico contaminante dei mozziconi di sigarette, anche la mobilità di questi inquinanti in sistemi acquosi, partendo da un campione fornito da una raccolta di mozziconi di sigarette da parte di Arpa Marche.

I risultati mostrano che la Nicotina è rilasciata totalmente in sistemi acquosi e molto velocemente. In pratica ogni mozzicone rilascia mediamente circa 1,4 mg di Nicotina. Per quanto riguarda gli altri inquinanti il carico e il rilascio dei metalli e di altri composti organici nell'ambiente è sicuramente di entità minore e meno preoccupante riguardo all'impatto ambientale.

The World Health Organization indicates that in 2015 more than 1.1 billion people smokes tobacco. Most of the cigarette butts are thrown into the environment. The butts thrown are estimated at $4.5 \cdot 10^{15}$. The bad habit of throwing cigarette butts on the ground or in the water discharges is also verified in Italy where 160,000,000 cigarettes are smoked on average a day.

The purpose of this study was to evaluate the content of the contaminant of cigarette butts and the mobility of these pollutants in aqueous systems, starting from a sample provided by a collection of cigarette butts from Arpa Marche.

The results show that Nicotine is released totally in aqueous systems and very quickly. In practice, each butt releases about 1.4 mg of nicotine on average. As far as the other pollutants are concerned, the quantity and the release of metals and other organic compounds in the environment is certainly smaller and less worrisome regarding the environmental impact.

Indice

1	Scopo del lavoro.....	7
2	Introduzione	8
2.1	Caratteristiche principali dei mozziconi di sigaretta ed alcuni inquinanti rilasciati nell'ambiente.....	8
2.1.1	Definizione di mozzicone e accenno al problema ambientale	8
2.1.2	Caratteristiche strutturali di un mozzicone.....	9
2.1.3	Alcune sostanze chimiche presenti nei mozziconi.....	10
2.2	Impatto ambientale derivato dalle sigarette e gestione come rifiuto	13
2.2.1	Impatto ambientale derivato dai mozziconi gettati sul suolo.....	13
2.2.2	Gestione dei mozziconi come rifiuto	17
2.3	Aspetti sulla tossicità di alcune specie contaminanti presenti nei mozziconi di sigaretta	20
2.3.1	Classificazione secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità.....	20
2.3.2	Effetto della Nicotina sull'organismo umano	20
2.3.3	Effetto dei metalli sull'organismo umano	21
2.3.4	Impatto eco-tossicologico complessivo esercitato dai mozziconi.....	26
2.4	Normative relative al rilascio di mozziconi nell'ambiente e al loro recupero.....	27
2.4.1	Normative inerenti la produzione e la vendita di sigarette.....	27
2.4.2	Normative a tutela della salute e dell'ambiente	28
3	Procedura sperimentale	29
3.1	Campionamento.....	29
3.2	Determinazione carico contaminanti inorganici As, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn	29
3.2.1	Preparazione del campione.....	29
3.2.2	Mineralizzazione del campione.....	29
3.2.3	Analisi dei metalli	33

3.3	Analisi qualitativa di composti organici nei mozziconi di sigaretta TRAMITE GC/MS	
	35	
3.3.1	Preparazione campione	35
3.3.2	Estrazione solido-liquido.....	35
3.3.3	Analisi mediante GC/MS	37
3.3.4	Determinazione quantitativa della Nicotina nei mozziconi	40
3.4	prova preliminare di ESTRAZIONE in discontinuo dei contaminanti organici in acqua bidistillata	41
3.4.1	Descrizione test e apparato.....	41
3.4.2	Estrazione liquido-liquido	42
3.5	lisciviazione in discontinuo della nicotina e metalli pesanti	43
3.5.1	Preparazione del campione.....	43
3.5.2	Test di leaching	44
3.5.3	Utilizzo dei modificanti di matrice per le analisi dei metalli	44
3.6	Lisciviazione in continuo dei contaminanti in acqua bidistillata	45
3.6.1	Preparazione dell'apparato e del campione.....	45
3.6.2	Preparazione della vetreria	46
3.6.3	Descrizione prova e analisi	47
3.6.4	Analisi dei residui dei mozziconi al termine della lisciviazione	48
4	Discussione dati.....	49
4.1	Concentrazione dei contaminanti NEi mozziconi	49
4.1.1	Metalli dai mozziconi.....	49
4.1.2	Scelta del solvente per l'analisi qualitativa dei composti organici tramite GC/MS	
	50	
4.1.3	Nicotina dai mozziconi.....	55
4.2	Test di lisciviazione	56
4.2.1	Lisciviazione in discontinuo L/S 25.....	56
4.2.2	Lisciviazione in continuo	57

5	Conclusioni.....	69
6	Bibliografia.....	70

Indice delle figure

Figura 1: Parti costituenti un mozzicone di sigaretta.	9
Figura 2: Pianta di tabacco e coefficienti ottanolo-acqua di alcune specie chimiche (6).	11
Figura 3: Alcuni esempi di inquinanti organici associati ai mozziconi di sigaretta.	12
Figura 4: Variazione della percentuale del numero di rifiuti rinvenuti nel mar Mediterraneo tra il 2009 e il 2013. Come si può notare dal 2013 i mozziconi di sigaretta sono al primo posto come rifiuti riscontrati nel medesimo mare (7) (8).	14
Figura 5: Densità specifica dei rifiuti rispetto a quella del mare (9).	15
Figura 6: Alcuni confronti di sostanze pericolose presenti in rifiuti considerati pericolosi e non gettabili nella raccolta indifferenziata (10).	18
Figura 7: Neurotrasmettitore ACh, con elevata flessibilità per via delle diverse configurazioni che può assumere grazie a 4 angoli di torsione, il che lo rende specifico per diversi recettori.	21
Figura 8: Condensazione dell'Acido 5- amminolevulinico a Porfobilinogeno	24
Figura 9: Alcuni composti organici dell'Arsenico trasformati nei meccanismi di detossificazione dall'Arsenico inorganico in alcuni organismi	25
Figura 10: Pesata campione dentro camicia in PTFE (29).....	30
Figura 11: Aggiunta reagenti di digestione alla camicia in PTFE contenente il campione (29)	30
Figura 12: Componenti del vessel per digestione	31
Figura 13: Digestore Ethos Easy (29)	32
Figura 14: Rampa temperatura	32
Figura 15: FGAAS	33
Figura 16: Apparato Soxhlet B-811.	36
Figura 17: Filtrazione estratto da becher a pallone mediante filtro in PP per residuo solido. .	37
Figura 18: Strumento interfacciato da uno Spettrometro di massa GCMS-QP2010S, Gas cromatografo GC-2010 e auto iniettore AOC-20i.....	38
Figura 19: Schema a blocchi GC/MS.....	38
Figura 20: Rampa di temperatura GC/MS.	39
Figura 21: HPLC Agilent Technologies Series 1200.....	40
Figura 22: Mozziconi all'interno di 100 mL di acqua bidistillata ed agitatore rotante in funzione.	41
Figura 23: Estrazione liquido-liquido.	42

Figura 24: Apparecchiatura per lisciviazione in continuo.	45
Figura 25: Reazione di silanizzazione sulla superficie del vetro.	46
Figura 26: Cromatogramma GC/MS di un'estrazione in toluene effettuata da ARPA Marche.	50
Figura 27: Cromatogramma estrazione con miscela Diclorometano : Esano 1:4 (A) e cromatogramma estrazione DCM : Esano interrompendo la lettura al tr pari a 11 minuti (B).	52
Figura 28: Cromatogramma della lisciviazione in discontinuo con acqua bidistillata (A) e cromatogramma di lisciviazione interrompendo la lettura al tr pari a 11 minuti (B).....	53
Figura 29: Grafico concentrazione vs L/S della Nicotina lisciviata dal secondo test di lisciviazione in continuo, stesso andamento riscontrato anche per le curve degli altri analiti.	60
Figura 30: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per la nicotina.....	60
Figura 31: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Cu.	61
Figura 32: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Pb.	61
Figura 33: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Cr.	62
Figura 34: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il As.	62
Figura 35: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per lo Zn.	63
Figura 36: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Ni.	63
Figura 37: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Cd.	64
Figura 38: Curva cumulativa del test in colonna TOC.....	64
Figura 39: Risultati della prova di lisciviazione in colonna.....	65
Figura 40: Confronto risultati dalle estrazioni totali con il totale dal test di leaching.	66

Indice delle tabelle

Tabella 1: Valori in assorbanza dei casi con modificante o senza per i campioni digeriti per MW	34
Tabella 2: Set di temperature da impostare nel programma mediante il pannello di controllo in base al punto di ebollizione del solvente impiegabile per lo strumento (30).	36
Tabella 3: Valori in assorbanza dei casi con modificante o senza per i campioni lisciviati batch per un giorno.	44
Tabella 4: Concentrazioni metalli su grammo di mozziconi e valori di concentrazione da letteratura (RIF); * viene riportata in tabella la concentrazione di Ni dai mozziconi tagliati, quella dei macinati vale 14 µg/g.	49
Tabella 5: Risultati delle integrazioni dei picchi cromatografici per i composti riconosciuti tramite banca dati del software per l'estrazione in Soxhlet DCM : Esano.	54
Tabella 6: Risultati delle integrazioni dei picchi cromatografici per i composti riconosciuti tramite banca dati del software per la prova di lisciviazione in batch.	54
Tabella 7: Concentrazioni di nicotina su grammo di mozzicone.	55
Tabella 8: Concentrazioni metalli su grammo di mozziconi lisciviati in discontinuo e valori di riferimento rispetto alle quantità dai mozziconi.....	56
Tabella 9: Concentrazione Nicotina su grammo di mozziconi lisciviata per un giorno.	57
Tabella 10: Concentrazioni dei metalli dai lisciviati del secondo test di lisciviazione in colonna standardizzate secondo il valore di TOC e i corrispettivi valori da letteratura (11).	67
Tabella 11: Valori limite degli eluati raccolti dopo un rapporto L/S 10 secondo D.M. 27/10/2010 (35).	68
Tabella 12: Valori di concentrazione effettiva riscontrata dopo un rapporto L/S = 10 dal secondo test di lisciviazione.	68

1 SCOPO DEL LAVORO

Considerando che in Italia vengono fumate in media al giorno da un singolo individuo 13,1 sigarette e i fumatori rappresentano il 23 % della popolazione italiana, il numero di mozziconi a terra è potenzialmente elevato (1). Arpa Marche sta svolgendo alcune indagini preliminari sulla raccolta dei mozziconi di sigarette per valutare la capacità del sistema di gestione dei rifiuti di intercettarli. Questo studio si inserisce in una più ampia valutazione dell'impatto dei mozziconi non intercettati.

L'obiettivo della ricerca, svolta presso i Laboratori di Ricerca Industriale del Tecnopolo di Rimini, è di valutare in primo luogo quali siano i contaminati organici principali. Quindi determinare quantitativamente il carico di quelli più abbondanti e il carico di metalli potenzialmente tossici come Cd, Pb, Ni, As, Zn, Cu e Cr. Infine lo studio si pone l'obiettivo di determinare la mobilità in un sistema dinamico degli analiti selezionati.

2 INTRODUZIONE

2.1 CARATTERISTICHE PRINCIPALI DEI MOZZICONI DI SIGARETTA ED ALCUNI INQUINANTI RILASCIATI NELL'AMBIENTE

2.1.1 Definizione di mozzicone e accenno al problema ambientale

Il filtro è stato introdotto nelle sigarette nella seconda metà degli anni '50 per via di problemi di salute che si sono verificati nei fumatori a causa del fumo diretto della colonna di tabacco. Tale parte delle sigarette ha come scopo quello di limitare i danni da fumo che in precedenza si sono manifestati per l'inalazione diretta di certe sostanze. Dopo aver fumato la sigaretta, il mozzicone, definito anche comunemente cicca, si può considerare come un rifiuto controverso derivante dalla combustione della sigaretta, per il quale, come per ogni altro rifiuto, andrebbe gestita una fase di smaltimento idonea durante il suo recupero, trasporto, trattamento e smaltimento finale al fine di preservare l'ambiente dall'inquinamento.

Si tratta di una matrice solida complessa, costituita dal filtro in Acetato di cellulosa e racchiude solitamente anche porzioni di tabacco non combusto, cenere derivante dalla combustione e residui solidi semivolatili di prodotti di pirolisi. Nei mozziconi sono stati identificati oltre 4000 composti chimici più o meno volatili e idrofobici. Tra queste sostanze vi sono Nicotina, Acetato di cellulosa, composti organici (come Benzene, Terpeni, Fenoli, ecc.), metalli (come Cu, Pb, Cr, As, Zn, Ni e Cd) ed elementi radioattivi come il Polonio 210 o il Piombo 210; tra questi se ne possono identificare di nocivi, cancerogeni o tossici per la salute umana ed animale (2).

Le sigarette, essendo un prodotto industriale, possono variare molto in composizione da una marca ad un'altra. Per quanto riguarda i Metalli ad esempio si osserva una grande varianza in diverse marche di sigarette, che può essere associata all'origine geografica della pianta di tabacco, alla produzione di sigarette, al trasporto e allo stoccaggio dei materiali costituenti e del prodotto finito (3).

2.1.2 Caratteristiche strutturali di un mozzicone

Ogni marca di sigarette è sottoposta a trattamenti per miscele di tabacco ed utilizzo di additivi chimici per alimenti peculiari, in modo da garantire un gusto unico rispetto ai prodotti concorrenti. Questo può tradursi in un diverso tipo di rilascio nell'ambiente di inquinanti. Tuttavia diversi brand presentano caratteristiche comuni attribuibili al materiale strutturale che costituisce le sigarette. Infatti ogni mozzicone è costituito da carta che avvolge il filtro e il Tabacco residuo non combusto e la cenere, il filtro in Acetato di cellulosa dove vengono trattenuti molti degli inquinanti menzionati in precedenza e la colonna di tabacco che racchiude anche additivi chimici di diverso tipo oltre a cenere e tabacco incombusto (Figura 1).

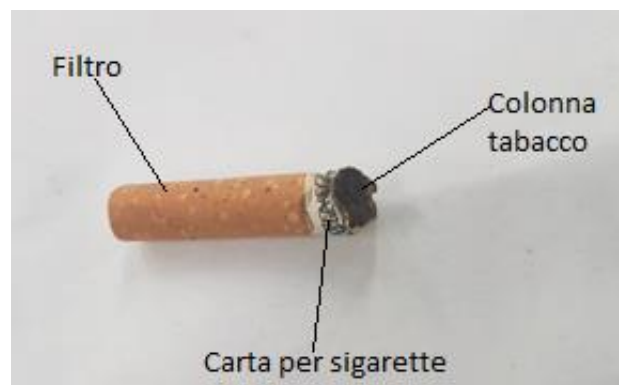


Figura 1: Parti costituenti un mozzicone di sigaretta.

La carta per sigarette si ottiene dalla lavorazione del legno e da processi di sbiancamento della carta, i quali permettono di rimuovere impurità di Lignina dalla Cellulosa che tendono a darle un colore scuro. A tal fine si sono sviluppati diversi tipi di processi che possono impiegare Cloro molecolare o composti a base di Cloro come l'Ipoclorito (processo tradizionale) oppure processi senza Cloro elementare o totalmente senza Cloro che impiegano come agenti sbiancanti l'Ossigeno, il Perossido di Idrogeno, diversi tipi di peracidi o l'Ozono. Un altro additivo impiegato sempre per la carta di sigaretta ad esempio è il Solfato di Ammonio che permette di facilitare la combustione della sigaretta. Alcuni di questi additivi, durante la combustione, possono essere rilasciati e interagiscono con l'Ossigeno dell'aria per formare sostanze pericolose per l'uomo e per l'ambiente.

Il filtro è per lo più costituito da fibre di Triacetato di Cellulosa tenute assieme da un collante di Glicerolo di Triacetato e da altri additivi che variano da marca a marca come il carbone attivo che adsorbe diverse componenti del fumo per poter imprimere il gusto di quella specifica marca di sigaretta al fumatore. L'Acetato di Cellulosa è fotodegradabile dai raggi UV, ma non biodegradabile e pertanto la luce solare facilita il rilascio di tale derivato della cellulosa nei terreni e nelle acque superficiali, dove permane stabilmente.

2.1.3 Alcune sostanze chimiche presenti nei mozziconi

All'interno della colonna di Tabacco sono presenti almeno 3000 sostanze chimiche non solo provenienti dalla pianta (come Terpeni, Nitrosamine, Ammine, proteine e alcaloidi), ma anche dall'atmosfera, dal suolo o dall'attività umana (come l'utilizzo di sostanze chimiche per l'agricoltura) che passano all'interno della pianta per processi biologici. Gli elementi radioattivi come il Po e il Pb 210 vengono assorbiti dalla pianta per mezzo di fertilizzanti che solitamente sono costituiti da Polifosfati di Calcio provenienti da suoli di Apatite ricchi di Uranio (4).

La pianta di Tabacco (*Nicotiana Tabacum*) può entrare in contatto con inquinanti di tipo organico o inorganico (compresi metalli pesanti) per fenomeni di assorbimento superficiali dall'ecosistema. Per quanto riguarda i contaminanti organici, questi presentano una maggiore interazione con la pianta se sono caratterizzati da un coefficiente di ripartizione Ottanolo/Acqua K_{ow} (che definisce l'attività delle molecole di inquinanti nel passare da una fase acquosa a una di ottanolo assimilabile alle strutture lipidiche delle piante) il cui Logaritmo decimale si trova in un range tra 1 e 3,5 (5). Ad esempio alcuni derivati del Metilfenolo quali il Timolo, impiegati come pesticidi o battericidi, presentano valori di $\text{Log}(K_{ow})$ pari a 3,3 (6) (Figura 2). Nonostante tale valore non indichi una magnitudo elevata nella Bio-concentrazione degli organismi acquatici, l'interazione delle piante di Tabacco con tale materiale organico risulta rilevante. Più nello specifico alcuni composti chimici organici o inorganici possono essere assorbiti dalle piante nella rizosfera attraverso il rilascio da parte della pianta di certi composti Fito-chimici con cui i contaminanti si complessano e si stabilizzano o per il trasporto diretto nelle radici; in questo modo gli inquinanti vengono assorbiti, trasportati all'interno della pianta grazie a proteine di trasporto ed immagazzinati nelle cellule vegetali attraverso legami reversibili. Così facendo all'interno della pianta, oltre ad H_2O , CO_2 e altri composti organici e metallici

essenziali per la vita, possono Bio-concentrarsi inquinanti che permangono anche nel Tabacco essiccato destinato alla produzione di sigarette (5).

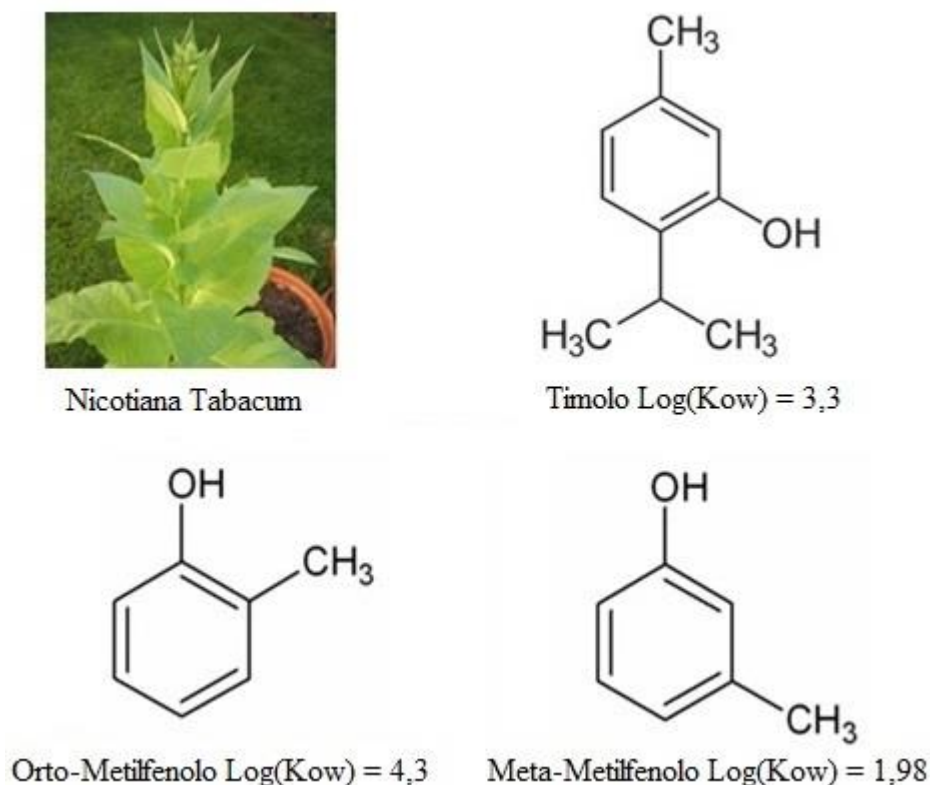


Figura 2: Pianta di tabacco e coefficienti ottanolo-acqua di alcune specie chimiche (6).

Inoltre, durante la fase di lavorazione della sigaretta, per poter rendere unico il sapore del fumo ogni marca aggiunge differenti additivi chimici non tossici per uso alimentare; alcuni di questi additivi, in seguito alla combustione, possono determinare la produzione di certi composti pericolosi, ad esempio gli zuccheri producono catrame, il caramello Catecolo (cancerogeno) e la Glicerina Acroleina che inibisce l'attività bronchiale nell'organismo. Tuttavia il costituente principale della colonna di tabacco è la Nicotina, ovvero un composto organico che stimola il sistema nervoso parasimpatico e puro ad alte dosi risulta letale a contatto con la pelle (H 310; DL50 pari a 0,8 mg/Kg di peso corporeo per l'uomo) oltre che essere molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata (H 410). Si tratta di un Alcaloide volatile facilmente solubile in acqua e ogni sigaretta ne contiene dai 10 ai 15 mg in base alla marca, dei quali il 20 % volatilizza e viene trasportato nel fumo (dai 2 ai 3 mg), il 50 % viene degradato in seguito alla combustione (dai 5 ai 7,5 mg) ed il restante 30 % rimane filtrato all'interno del

mozzicone (dai 3 ai 4,5 mg) (Figura 3, esempi di composti organici riscontrati in mozziconi di sigarette) (4). Nella colonna di tabacco sono presenti anche tracce di metalli per via della forte tendenza della pianta di tabacco di assorbirli soprattutto dal suolo, il che determina l'accumulo di alte concentrazioni nei resti di tabacco usati per la produzione industriale di sigarette. In seguito al consumo delle sigarette, la maggior parte dei metalli, generalmente dal 41 al 68,7 %, rimane nella cenere; dal 10 al 28 % condensa nei mozziconi e dal 6,6 al 22,9 % è rilasciato nel fumo (3). A causa della diminuzione della temperatura del fumo, contenente metalli pesanti, all'ingresso nel filtro condensa rapidamente e rimane assorbito nel mozzicone o trattenuto dalla cenere. Ogni metallo, avendo un suo punto di fusione e di ebollizione, tenderà a ripartirsi in maniera diversa tra le tre fasi (fumo, cenere e mozzicone); ad esempio il Cd, avendo punto di fusione ed ebollizione più bassi rispetto a quelli di Cu, Cr, Ni e Pb, tenderà a evaporare nel fumo durante la combustione del tabacco. In generale i contenuti di Cu, Cd, Cr, Ni e Pb all'interno dei mozziconi da letteratura risultano rispettivamente 1,43-10,5; 0,18-3,69; 0,18-2,46; 0,17-1,79 e 0,32-2,69 μg su grammo di mozzicone (3).

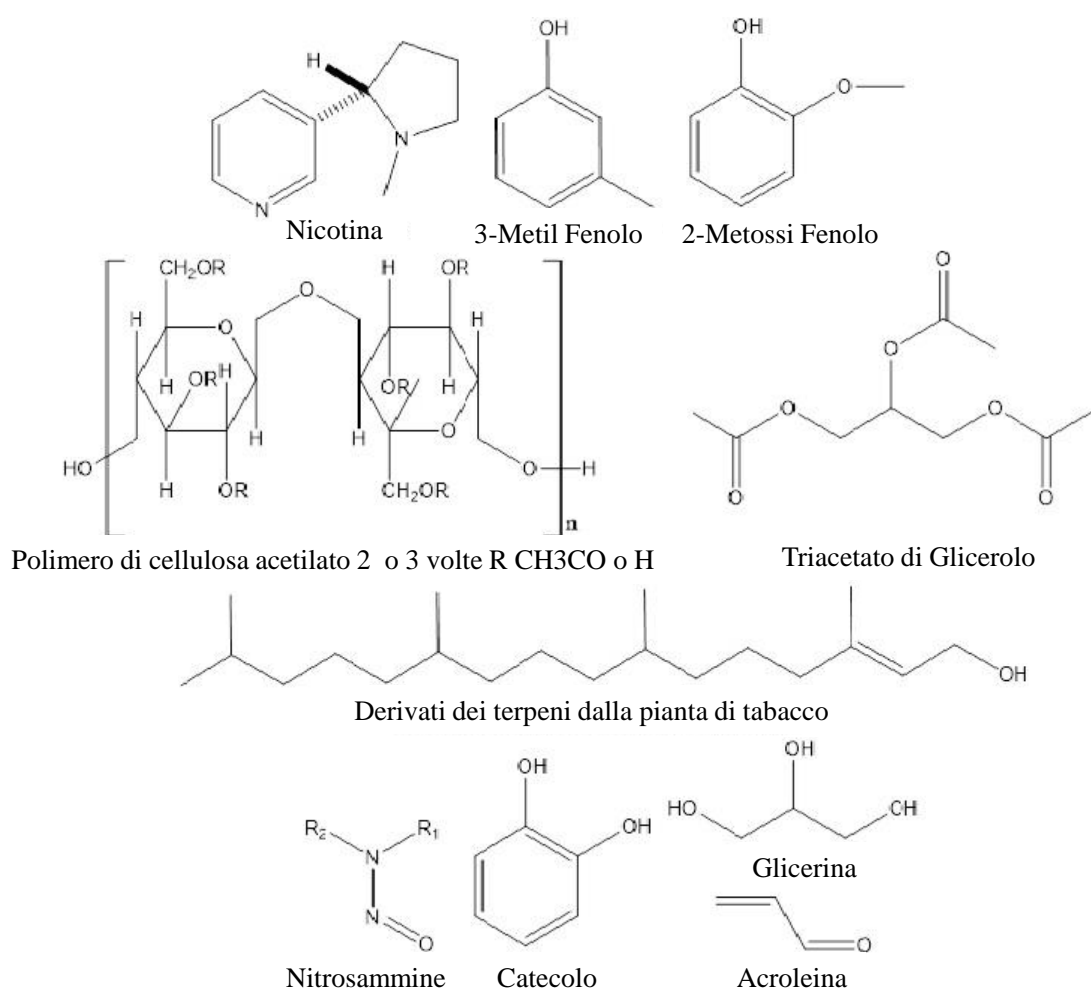


Figura 3: Alcuni esempi di inquinanti organici associati ai mozziconi di sigaretta.

2.2 IMPATTO AMBIENTALE DERIVATO DALLE SIGARETTE E GESTIONE COME RIFIUTO

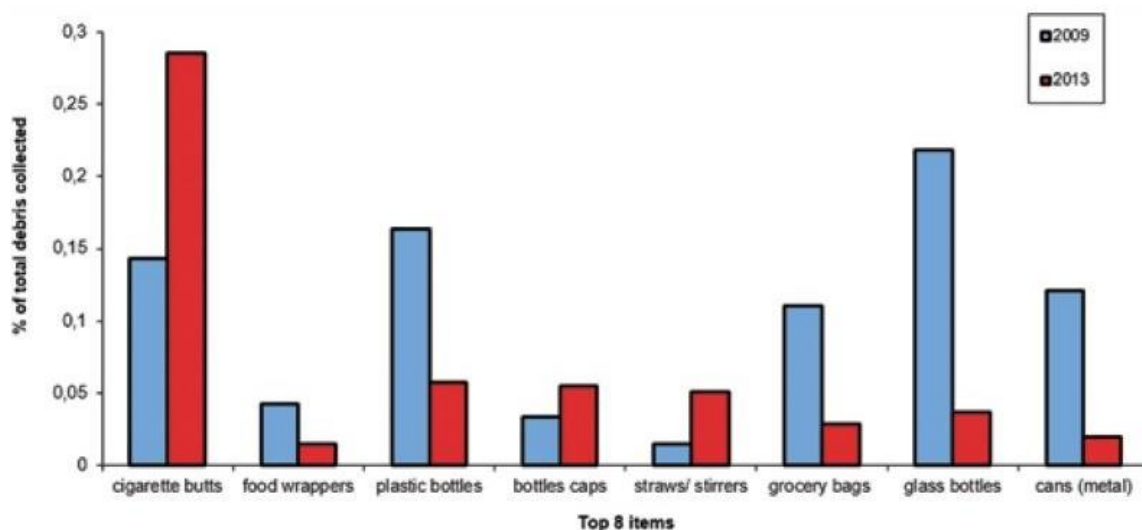
2.2.1 *Impatto ambientale derivato dai mozziconi gettati sul suolo*

Il fumo derivato dalla colonna di tabacco contiene gas, vapori, particelle liquide e solide di diversa natura e diametro che varia tra 0,01 e 1 μm . La combustione del tabacco può rilasciare nell'ambiente composti organici volatili (come il benzene, l'acetone, la formaldeide, il toluene, ecc.), alcuni composti tossici allo stato gas (come l'ammoniaca e l'acido cianidrico) e materiale particolato (contenente IPA, Catrame, metalli, ecc.). Più nello specifico la combustione di ogni sigaretta ne produce rispettivamente circa 50, 0,6 e 40 mg delle classi di inquinanti appena menzionati, di cui una buona percentuale (almeno il 50 % per il potere filtrante della colonna incombusta e del filtro) rimane all'interno dei mozziconi.

Per quanto riguarda il mozzicone gettato nell'ambiente invece, ognuno di essi apporta un contributo che singolarmente non determina un carico nocivo rilevante, tuttavia sono 1,5 miliardi i fumatori nel mondo e la mancata consapevolezza del danno effettivo causato dal rilascio nell'ambiente di questo rifiuto fa sì che 4,5 milioni di miliardi di cicche di sigarette vengano gettate al suolo ogni anno, un ammontare di circa 845000 tonnellate. I mozziconi vengono gettati in luoghi disparati quali binari ferroviari, cigli delle strade, campagne, spiagge, parchi, ecc. I mozziconi sono difficili da recuperare attraverso mezzi meccanici di spazzamento; per via della loro dimensione infatti tendono a occupare posti difficilmente raggiungibili dai sistemi appena menzionati (4). Inoltre, come riportato da studi effettuati dal Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP) (Figura 4), non solo i Mozziconi costituiscono uno dei rifiuti più riscontrati in numero nel Mediterraneo, ma anche che nel corso degli anni il trend caratteristico della quantità in mare di tale rifiuto sta aumentando notevolmente (7).

I mozziconi di sigaretta gettati in terra, se non vengono raccolti, hanno un tempo di degradazione che va da 1 a 5 anni in base alle condizioni atmosferiche e pertanto determinano danni all'ecosistema essendo non biodegradabili. Durante tale lasso di tempo infatti rappresentano un pericolo anche per la fauna di certi ecosistemi, in quanto diverse specie di animali, sia marine che terrestri, possono ingerire i mozziconi e quindi anche tutte le sostanze nocive che essi contengono determinando effetti tossici, infiammatori e blocco intestinale oltre

al rischio di soffocamento dell'animale; inoltre gli uccelli possono impiegare i mozziconi per costruire i propri nidi, determinando rischi aggiuntivi per la prole (3).



TIPOLOGIA DI RIFIUTO	RIFIUTO RISCONTRATO [%]
Cicche	40
Bottiglie di plastica	9.5
Sacchetti di plastica	8.5
Lattine di alluminio	7.6
Coperchi di bottiglie di plastica	7.3
Bicchieri, piatti e posate usa e getta	5.8
Imballaggi di prodotti alimentari	2.5
Cannucce di plastica per bibite	2.1
Tira anelli di lattina	1.9

Figura 4: Variazione della percentuale del numero di rifiuti rinvenuti nel mar Mediterraneo tra il 2009 e il 2013. Come si può notare dal 2013 i mozziconi di sigaretta sono al primo posto come rifiuti riscontrati nel medesimo mare (7) (8).

Il rapporto tra la densità di uno specifico rifiuto e quella dell'acqua di mare (che varia in base alla salinità dell'acqua tra 1,02 e 1,03 kg/dm³) è un numero puro ed è definita come densità specifica del medesimo e dà informazioni riguardo alla sua galleggiabilità. I mozziconi di sigaretta in particolare presentano una densità specifica pari a 1,24, il che rende tali rifiuti semi-galleggianti e perciò soggetti sia a fenomeni superficiali quali la fotodegradazione e correnti marine che a lisciviazione in quanto permangono maggiormente in acqua a profondità idonee per il rilascio di contaminanti su lungo periodo prima di essere depositati sulle spiagge. Tuttavia l'effetto può risultare di magnitudo inferiore rispetto ad acque reflue per via dell'effetto diluente esercitato dalla grande quantità di acqua (Figura 5) (9).

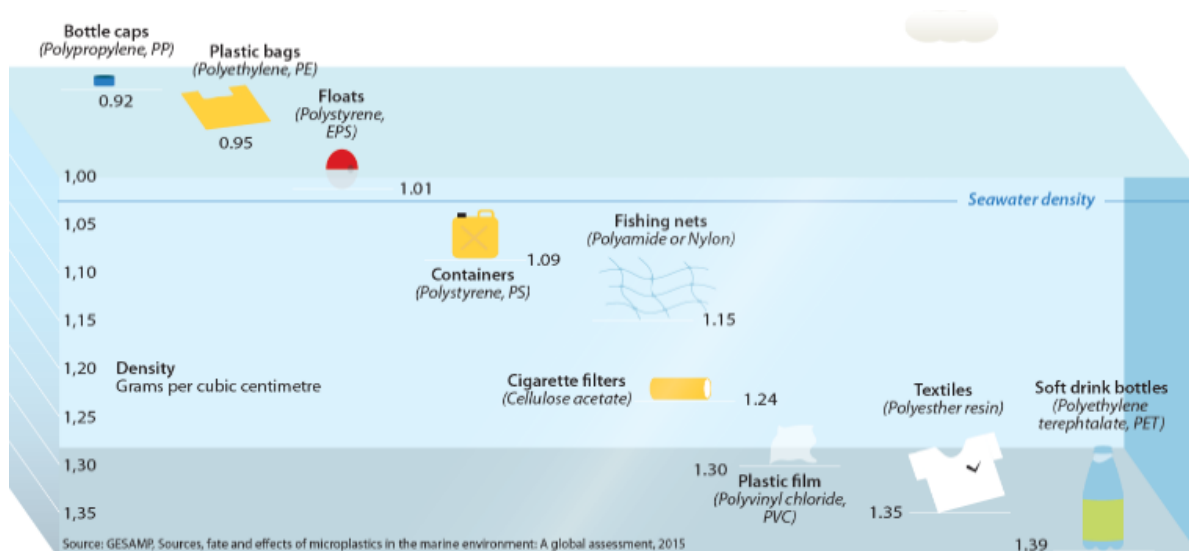


Figura 5: Densità specifica dei rifiuti rispetto a quella del mare (9).

In passato un altro problema associato al gettare in terra mozziconi è stata la possibilità che si verificassero incendi boschivi o residenziali oppure esplosioni a causa della sigaretta non spenta e lasciata cadere sul suolo. Tale problema ai giorni nostri si è risolto parzialmente mettendo in commercio marche di sigarette in grado di auto-spegnersi che riducono i rischi di incendi almeno in Europa dal Novembre del 2011, come nuovo standard di sicurezza. A tal fine i fabbricanti di sigarette hanno rinforzato alcune parti di queste ultime impiegando due strati di cellulosa trattati con un sale dell'acido alginico, in modo che, non appena la combustione raggiunge tali sezioni e non avviene l'aspirazione da parte del fumatore, il mozzicone si spenga. Tuttavia tali sigarette, con ridotta tendenza alla combustione, non azzerano il rischio di possibili incendi e pertanto come rifiuti vanno sempre trattati con le giuste precauzioni e con coscienza. Gli incendi innescati dai mozziconi possono determinare un'ulteriore emissione di inquinanti in atmosfera quali il particolato fine, gli IPA (Idrocarburi policiclici aromatici), le Diossine (derivate da combustione di materiale plastico), ecc. (4)

Gli inquinanti solubili presenti nei mozziconi di sigaretta in soluzioni acquose subiscono fenomeni di lisciviazione, ovvero un tipo di estrazione da una matrice solida (mozzicone) a una matrice liquida che nei sistemi naturali può essere associata ad acque fluviali o marine. Tale fenomeno è favorito dallo scorrimento e dalla percolazione delle acque, per cui i soluti o specie inquinanti passano per diffusione da un sistema più concentrato (matrice solida) ad uno meno (sistema acquoso). Tale processo è di magnitudo maggiore per composti molto solubili in acqua come la Nicotina e altri tipi di sostanze polari.

A tal proposito, i mozziconi rilasciati nell'ambiente tendono per lo più a finire nei sistemi fognari dei centri urbani in caso di pioggia, determinando una significativa minaccia alle risorse idriche urbane, o nelle acque superficiali come fiumi per poi giungere anche in mare determinando contaminazione per il rilascio di diverse tipologie di inquinanti per lisciviazione. Per quanto riguarda il primo aspetto, può essere dovuto non solo a causa dei mozziconi gettati a terra che entrano nei sistemi di scolo urbani, ma anche a causa di alcuni fumatori che potrebbero gettare tale rifiuto all'interno del WC domestico o pubblico. In questo modo gli eluati di mozziconi di sigaretta contaminano l'ecosistema e possono quindi determinare effetti tossici sugli organismi acquatici e terrestri (10).

Altro aspetto rilevante riguardante l'impatto ambientale causato dai mozziconi è la possibilità, in seguito a diversi anni di fotodegradazione e a fenomeni di abrasione meccanica dell'Acetato di Cellulosa, di rilasciare frammenti di plastica di dimensioni sempre inferiori fino ad ottenere microplastiche (0,1 - 5000 μm di diametro) o nanoplastiche (0,001 – 0,1 μm di diametro) (11). I filtri in Acetato di diametro 10 mm sono quindi in grado di disgregarsi in fibre di diametro inferiore fino ad ottenere fibrille ed infine microplastiche.

Tale fenomeno di frammentazione è favorito anche in mare poiché le plastiche che tendenzialmente galleggiano vengono degradate sulla superficie dai raggi solari e meccanicamente dalle onde. Inoltre gli inquinanti contenuti nei mozziconi e altre sostanze chimiche, anche tossiche, in acqua interagiscono con tali microplastiche, venendo adsorbite sulle loro superfici per via della loro area superficiale elevata; un esempio si può riscontrare nei metalli pesanti e nei composti organici. Le nanoplastiche nello specifico sono in grado di passare la maggior parte delle barriere naturali e consegnare quindi a diversi recettori le specie chimiche che esse trasportano.

In questo modo le plastiche e quindi anche i composti chimici adsorbiti sulla loro superficie possono essere ingeriti dagli organismi acquatici più piccoli ed entrare nella catena alimentare per fenomeni di Biomagnificazione, per cui avviene l'accumulo di inquinanti negli esseri viventi attraverso l'ingestione secondo la catena trofica: più aumenta la gerarchia nella piramide alimentare e più aumenta la concentrazione di tali inquinanti e in questo modo si determinano tossicità e cancerogenicità nella fauna dell'ecosistema fino a giungere anche all'uomo all'apice della catena alimentare (12).

2.2.2 *Gestione dei mozziconi come rifiuto*

I rifiuti speciali sono generati dalle attività economico-produttive relative all'industria, all'agricoltura, al commercio, all'artigianato e ai servizi. Sono suddivisi in pericolosi (contrassegnati nel codice CER con un asterisco) e non pericolosi e sono classificati con un codice a sei cifre denominato CER (Catalogo Europeo dei Rifiuti). Delle sei cifre costituenti il CER, le prime 2 indicano l'attività di provenienza del rifiuto, agli urbani è limitata la classe 20, mentre tutti gli altri identificano rifiuti provenienti da attività produttive e pertanto speciali. La gestione dei rifiuti speciali è soggetta alle regole del libero mercato, pertanto tali rifiuti possono essere inviati ad impianti di recupero o trattamento situati su tutto il territorio nazionale o all'estero come rifiuti transfrontalieri.

Solitamente le aziende di molti comuni in Italia adibite alla raccolta dei rifiuti considerano i mozziconi come rifiuto urbano e destinato alla raccolta indifferenziata, finendo poi in discarica (10). In altri comuni italiani, come quello di Pesaro, per poter limitare i danni ambientali e per mantenere un buon livello di decoro urbano, si sta prendendo coscienza della pericolosità intrinseca associata alle cicche e si promuovono iniziative atte all'introduzione di cestini adibiti alla sola raccolta di mozziconi e all'utilizzo di posacenieri portatili da parte del fumatore (13).

Ai mozziconi di sigaretta in Europa non è ancora stato attribuito un codice CER che li contraddistingua come rifiuti speciali pericolosi o non, anche a causa del relativo carico basso di inquinanti (nell'ordine al massimo dei mg/g di mozzicone) che essi rilasciano nell'ambiente. Per quanto riguarda l'Italia, il 28 luglio 2010, era stata presentata la proposta di legge 383, ovvero la modifica all'articolo 184 del decreto legislativo n.152/2006 contro l'inquinamento ambientale e i danni alla salute derivanti dalla dispersione dei mozziconi dei prodotti da fumo nel suolo e nelle acque, in cui si proponeva nello specifico di aggiungere i mozziconi dei prodotti da fumo all'elenco dei rifiuti speciali e di istituire la raccolta differenziata dei mozziconi, in ogni caso negli anni a seguire tale legge non è stata approvata (14).

Tuttavia bisogna ribadire che vengono gettate al suolo 4,5 milioni di miliardi di cicche di cui 72 miliardi solo in Italia e pertanto il carico complessivo di inquinanti rilasciati risulta rilevante e di conseguenza anche un solo mozzicone gettato nell'ambiente risulta essere fonte di inquinamento. Oltretutto molte delle specie chimiche presenti nelle sigarette e di conseguenza anche nei rifiuti da esse generati (Figura 6) possono essere riscontrati anche in altri rifiuti classificati CER.

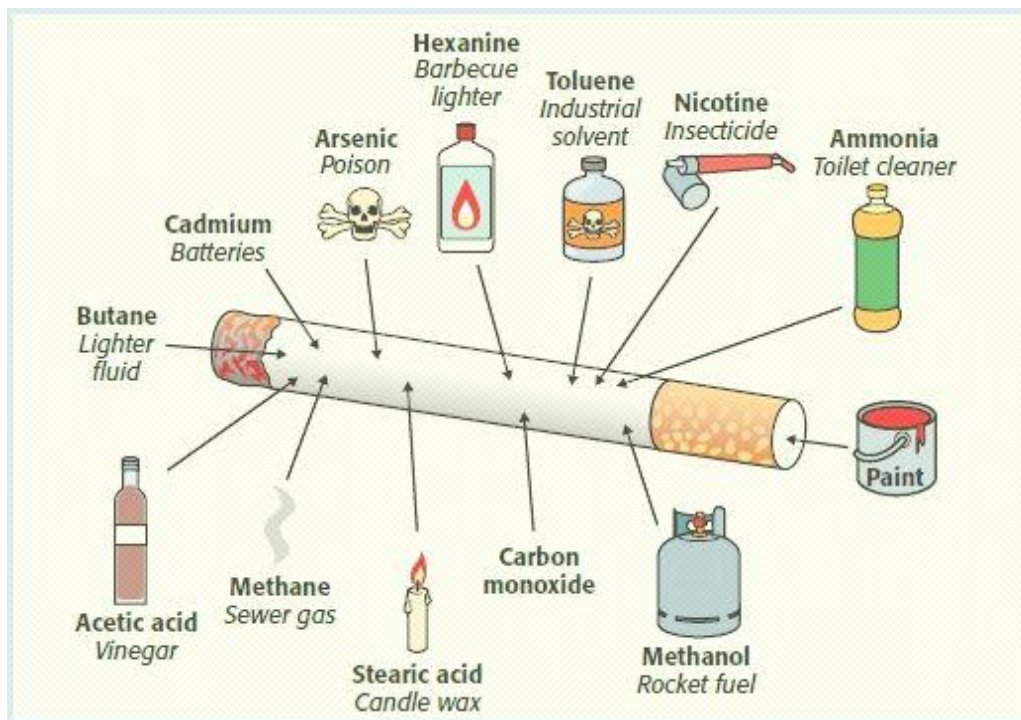


Figura 6: Alcuni confronti di sostanze pericolose presenti in rifiuti considerati pericolosi e non gettabili nella raccolta indifferenziata (10).

Da uno studio condotto da ENEA viene suggerito come i mozziconi di sigaretta andrebbero raccolti in appositi contenitori facilmente svuotabili adibiti al recupero di tale rifiuto, provvisti di bagno a sabbia ed ermetici per poter evitare fenomeni di combustione dovuti al mozzicone ancora acceso (10).

In letteratura non mancano esempi di recupero dei mozziconi di sigaretta che possono essere riutilizzati per:

- proteggere i metalli da processi di corrosione, ad esempio attraverso studi di elettrochimica, un gruppo di ricerca dell'università cinese Xi'an Shiyou ha valutato l'effetto degli estratti con acqua da mozziconi sull'inibizione della corrosione di Acciaio all'interno di una soluzione di acido Cloridrico a 90 °C al 10 % e al 15% in peso (15);
- produrre energia, ad esempio esiste una proposta da ENEA riguardante il riutilizzo di mozziconi di sigaretta per produrre energia riguarda processi di Pirogassificazione, ovvero processi di ossidazione del materiale organico presente nelle cicche con formazione di specie chimiche a basso peso molecolare allo stato gas come ad esempio il Syngas (miscela di CO, H₂ e in minor quantità CH₄ e CO₂) (10);

- il recupero di carta e tabacco destinati al compostaggio (anche se permangono alcuni punti da chiarire a riguardo quali sono le sostanze tossiche presenti nelle cicche che possono uccidere i microrganismi adibiti al compostaggio) (10).

La regione Campania ha portato avanti un progetto per il recupero dei mozziconi. Se si effettuasse un tipo di raccolta differenziato per i mozziconi di sigaretta impiegando posacenieri fissi o tascabili sarebbe possibile recuperare l'Acetato di Cellulosa, dopo opportuni trattamenti, per poter produrre pannelli impiegabili per l'edilizia o altri tipi di oggetti ecocompatibili. La purificazione dei filtri in Acetato avviene tramite lavaggio attraverso soluzioni acide saline di Bicarbonato di Sodio che distacca gli inquinanti a caldo dall'Acetato di Cellulosa e permette quindi l'estrazione del maggior numero di composti chimici residui (10).

2.3 ASPETTI SULLA TOSSICITA' DI ALCUNE SPECIE CONTAMINANTI PRESENTI NEI MOZZICONI DI SIGARETTA

2.3.1 *Classificazione secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità*

Come noto, il fumo da tabagismo come quello passivo determina problemi alla salute ed è classificato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) come cancerogeno del gruppo 1 (cancerogeni certi per l'uomo) tramite l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC). L'effetto cancerogeno è dovuto non solo all'esposizione del fumo e catrame, ma in minor misura anche alle specie chimiche presenti all'interno del prodotto. Tale aspetto tuttavia è limitato dall'azione del filtro e se viene fumata solo metà della colonna di tabacco, in quanto anche quest'ultima presenta una buona capacità filtrante per le specie chimiche. Tuttavia, se i mozziconi vengono gettati nell'ambiente e non smaltiti adeguatamente, le specie tossiche e cancerogene intrappolate nel filtro per limitare l'effetto sulla salute del fumatore possono essere rilasciate nell'ecosistema arrecando danni agli organismi (16).

2.3.2 *Effetto della Nicotina sull'organismo umano*

La pianta del tabacco (*Nicotiana Tabacum*), come adattamento evolutivo per difendersi da organismi erbivori e parassiti, è ricoperta in ogni sua parte da tricomi ghiandolari che secernono una secrezione gialla contenente Nicotina in tenore diverso in base alla specie della pianta, al tipo di terreno e dalle condizioni atmosferiche propri dell'ecosistema in cui vive o dall'età della pianta (maggiore è l'anzianità e maggiore è la quantità di Nicotina trasudata). La Nicotina infatti viene usata dalla pianta come un veleno naturale per organismi estranei e la sua concentrazione nella *Nicotiana Tabacum* si distribuisce in media per il 64 % nelle foglie, il 18 % nello stelo, il 13 % nelle radici e il 5 % nei fiori (17). La Nicotina è un veleno neurotossico che a dosi elevate può causare la paralisi dei muscoli scheletrici e dei polmoni, ma se assunta in piccole quantità l'organismo può sviluppare una tolleranza e una dipendenza inducendo il rilascio di Dopamina a causa della sua azione psicoattiva (una delle cause della dipendenza nel 60 % dei fumatori) legandosi con il recettore trans-membrana colinergico al posto del neurotrasmettitore Acetilcolina (ACh) nel Sistema nervoso centrale (Figura 7).

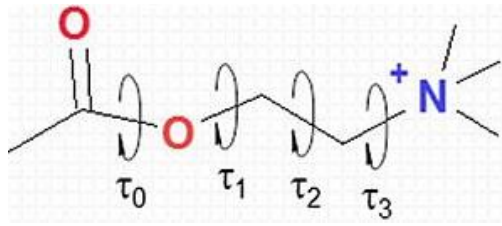


Figura 7: Neurotrasmettitore ACh, con elevata flessibilità per via delle diverse configurazioni che può assumere grazie a 4 angoli di torsione, il che lo rende specifico per diversi recettori.

La Nicotina presenta una costante di dissociazione acida pKa pari a 8 e in ambiente basico o fisiologico (pH circa 7,5) si può trovare anche in forma non ionizzata e pertanto non polare. In queste condizioni la molecola risulta liposolubile e facilmente assimilabile all'interno delle membrane cellulari dell'organismo e attraversa facilmente la barriera ematoencefalica per via di tale apolarità, determinando successivamente la sua azione tossica. La Nicotina presenta un tempo di dimezzamento di 2 ore all'interno dell'organismo umano poiché viene smaltita soprattutto nel fegato e nei polmoni attraverso l'enzima Citocromo P450 2A6, pertanto il suo effetto non si protrae a lungo nel tempo (18).

2.3.3 Effetto dei metalli sull'organismo umano

Per quanto riguarda i metalli riscontrati all'interno dei mozziconi, l'organismo ne viene in contatto, in seguito alla lisciviazione, sotto forma di ioni in soluzioni acquose o dall'ingestione di cibi oppure dal fumo delle sigarette. Alcuni di essi (come Rame, Zinco, Nichel e Cromo trivalente) risultano essenziali per la vita all'optimum di dosaggio agendo da acidi di Lewis in quanto vengono complessati da specifiche proteine che fungono da leganti (basi di Lewis) all'interno dell'organismo per svolgere funzioni strutturali, enzimatiche (Cu-Zn SOD per la dismutasi dello ione superossido O_2^- tossico per gli organismi a ossigeno e perossido di idrogeno e Ureasi a base di Ni che idrolizza l'urea ad ammoniaca) o per il trasporto di elettroni nella catena respiratoria.

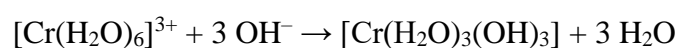
Tuttavia assunzioni troppo elevate di tali metalli possono causare problemi, ad esempio in un individuo dal peso di 70 kg la quantità di Rame (Cu) è pari a 110 mg, si ingeriscono 2 mg al giorno di tale elemento per compiere le funzioni biologiche e dosi più elevate di Rame possono determinare un'eccessiva stimolazione del sistema nervoso, fegato e apparato riproduttore, in

particolare possono insorgere problemi neuropsichiatrici come schizofrenia, bipolarismo e depressione; perdita di capelli; ipotiroidismo; danni al fegato; ecc. Una malattia genetica associata all'accumulo di Rame nell'organismo è il Morbo di Wilson, malattia genetica dovuta ad una mutazione del gene ATP7B e determina l'accumulo di Cu nel Sistema nervoso centrale e nel Fegato arrecando i sintomi sopra descritti, per cui un'assunzione di Rame troppo elevata aggrava i sintomi per soggetti affetti da tale malattia.

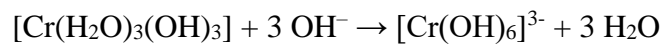
Lo Zinco (Zn) invece è presente in quantità pari a 2-3 g in un individuo di 70 kg e il fabbisogno giornaliero è quantificato intorno a 10-20 mg al giorno; tuttavia l'eccesso di tale metallo non risulta particolarmente tossico, ma può causare disturbi gastrointestinali, nausea e indurre deficienza di Cu nell'organismo.

Per quanto riguarda il Nichel (Ni) l'assunzione giornaliera è pari a 100 µg e in un individuo di 70 kg la quantità di Ni risulta 1 mg; l'eccessiva assunzione da parte dell'organismo di Ni determina l'avvelenamento da questo metallo che causa disturbi gastrointestinali e nei casi peggiori emorragia gastrica (19). Altro disturbo correlato all'eccesso di Ni nell'organismo è la Sindrome Sistemica da Allergia al Nichel che determina un'ipersensibilità a tale metallo acquisita dopo il contatto epidermico con oggetti o altri prodotti che lo contengono e, solo nel 20% dei casi, per inalazione o ingestione tramite cibi o acqua. Avvenuta tale sensibilizzazione al Ni, un successivo contatto con il metallo determina una reazione allergica che si manifesta entro 48 ore dal contatto come dermatite localizzata nel punto di contatto, disordini digestivi e attacchi d'asma. L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato il Nichel nel gruppo 2B, ovvero tra le sostanze potenzialmente cancerogene per l'uomo, per mancanza di prove scientifiche sufficienti (20).

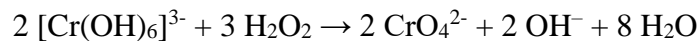
Il Cromo trivalente è coinvolto nel metabolismo dei carboidrati, delle proteine e dei grassi essendo un costituente essenziale di un fattore di tolleranza del glucosio (GTF) e il fabbisogno giornaliero di tale metallo per un organismo varia tra 50 e 200 µg. Tuttavia la specie esavalente di tale metallo risulta essere tossica, mutagena (con azione diretta nella mutazione del DNA), cancerogena e in talune condizioni il Cr³⁺ può essere ossidato a Cr⁶⁺ (21). Ad esempio il cromo 3 in acqua è presente come complesso esacoordinato [Cr (H₂O)₆]³⁺, tuttavia la presenza eccessiva di una base può determinare l'allontanamento di tre atomi di idrogeno presenti nell'acqua con relativa formazione di un complesso neutro e quindi poco solubile in acqua che precipita:



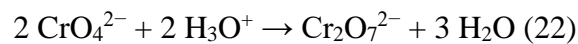
In eccesso di base il complesso $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ reagisce ulteriormente dando il complesso Esaidrossocromato (III), solubile in acqua in quanto complesso ionico:



Il complesso $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, in presenza di un'ossidante abbastanza forte come il perossido di idrogeno, può essere ossidato a Cromo (VI) a caldo con relativa formazione di cromato di colore giallo:



Il cromato a pH acido può dare il bicromato:



Il Cromato e il Bicromato sono entrambe specie chimiche costituite da Cromo esavalente. Intossicazione acuta di tali specie per ingestione può causare gastroenteriti con sintomi di nausea, diarrea e dolori addominali, danni al fegato e ai reni; l'intossicazione cronica può causare invece cancro, per questo motivo il Cromo (VI) è classificato dalla IARC come gruppo 1 (21).

Per quanto riguarda il Cadmio (Cd), tale metallo presenta un'azione tossica a causa della sua capacità nel complessarsi a certe proteine o enzimi al posto di metalli essenziali per la vita quali Ca^{2+} e Zn^{2+} disattivandoli. Più nello specifico lo Zn^{2+} presenta una coordinazione dettata unicamente dalla dimensione del legante essendo un d10 ed un acido di Lewis intermedio tra hard e soft. Per tali motivi l'azione enzimatica delle proteine a base di Zn^{2+} (quali Anidrasi Carbonica che catalizza la reazione $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ in modo da solubilizzare la CO_2 nel sangue e diretta ai polmoni per l'espulsione) è permessa grazie alla coordinazione reversibile dell' H_2O che si scambia sul sito attivo dell'enzima con il substrato per catalizzare il processo. Tuttavia il Cd^{2+} è sempre un d10 e scambia molto più velocemente il legante H_2O con il substrato perché il Cadmio è un acido di Lewis soft e pertanto meno affine a leganti a base di ossigeno quali l' H_2O , per questo motivo le proteine complessate con il Cd al posto dello Zn perdono la loro azione enzimatica (19). Il Cadmio viene trasportato attraverso il sangue principalmente nel fegato e si lega anche a proteine quali Metallotionine adibite all'azione di filtrazione dei Reni, determinandone il loro malfunzionamento e danno. L'intossicazione da Cd, in base alla concentrazione per cui si viene in contatto per il fumo di sigaretta o la dieta,

può essere di tipo acuto o cronico. Per quanto riguarda il primo tipo, per inalazione di fumi a concentrazioni elevate di Cadmio, sono stati riscontrati casi di febbre e polmoniti che si manifestano poche ore dopo l'esposizione; mentre per ingestione a base di cibo o acqua altamente contaminati, sono stati riscontrati danni e malfunzionamento di Fegato e insufficienza renale con sintomi di vomito e diarrea. Invece l'effetto cronico, di potenziale pericolo per lo più per soggetti fumatori, determina l'accumulo di metallo nell'organismo, causando nefrotossicità ai reni, ipertensione, osteoporosi per l'azione del metallo che rende le ossa più fragili per la demineralizzazione delle ossa dal Ca^{2+} e tumore certo e provato ai polmoni, classificato dalla IARC come gruppo 1 (20).

Anche il Piombo effettua un azione analoga al Cd con le proteine a base di Zn, più nello specifico è in grado di bloccare l'attività dell'enzima ALAD (5-amminolevulinato deidratasi) che catalizza la condensazione tra due molecole di acido 5-aminolevulinico per formare Porfobilinogeno, precursore della biosintesi della Porfirina, proteina tetramero costituente del gruppo Eme (Figura 8) (19).

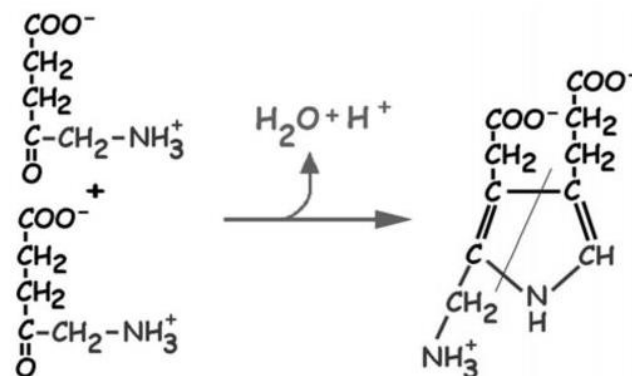
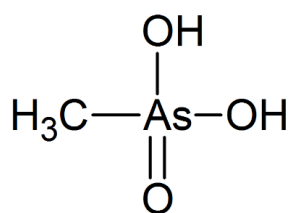


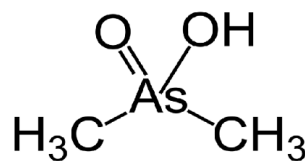
Figura 8: Condensazione dell'Acido 5- amminolevulinico a Porfobilinogeno

In questo modo l'avvelenamento da Pb per ingestione di acqua o cibi contaminati inibisce la sintesi dell'Emoglobina causando l'anemia indotta e può causare in forma acuta anche sintomi quali dolori articolari, coliche addominali e disturbi nervosi. Inoltre in gravidanza tale avvelenamento può causare aborto o parto prematuro. La forma cronica invece, la tossicità dovuta a contatti ripetuti nel tempo a dosi poco rilevanti del metallo, causa malattie cardiovascolari con aumento della pressione del sangue e nefrotossicità ai Reni. L'IARC ha classificato il piombo inorganico nel Gruppo 2°, ovvero sostanze che probabilmente determinano tumori nell'uomo.

Infine l'Arsenico di tipo inorganico è un veleno e una volta ingerito o inalato viene assorbito dall'organismo che come difesa tende a trasformarlo in composti organici (come l'Acido dimetilarsinico, l'Acido monometilarsonico in Figura 9) che vengono facilmente eliminati nelle urine per via della polarità di tali composti. L'efficienza di tale processo fisiologico è differente da individuo a individuo in base alle personali caratteristiche genetiche. Quindi l'esposizione ad una stessa quantità di Arsenico, può avere effetti sulla salute molto variabili in base al soggetto esposto. L'assunzione di una dose di Arsenico dai 10 ai 50 mg provoca avvelenamento acuto caratterizzato da sintomi quali crampi e contrazioni muscolari dovuti ad una infezione dei nervi periferici, determinando il blocco dei muscoli cardiaci o respiratori e portando nei casi peggiori alla morte. L'effetto cronico, che si verifica per assunzioni ripetute di dosi meno elevate e prolungate nel tempo, si manifesta come cambio di colore dell'epidermide, lesioni cutanee e Ipercheratosi, ovvero eccessiva sintesi della proteina Cheratina che causa l'ispessimento della pelle nei palmi della mano o del piede, inoltre tale complicanza può anche degenerare in tumore alla pelle. Altri effetti determinati dall'avvelenamento di As inorganico, includono comparsa di diabete, di malattie cardiovascolari e alterazioni allo sviluppo del feto durante la gravidanza poiché l'arsenico inorganico può passare attraverso la placenta. L'Arsenico, oltre a quello della pelle, aumenta l'incidenza anche di tumori al polmone e alla vescica. L'IARC ha classificato l'Arsenico nel gruppo 1, ovvero cancerogeni certi per l'organismo umano e secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) il consumo di acque potabili contenenti arsenico in quantità comprese tra 0,05 e 0,1 milligrammi per litro di acqua potabile aumenta il rischio di sviluppare un tumore della pelle, al polmone o alla vescica (20).



Acido monometilarsonico



Acido dimetilarsinico

Figura 9: Alcuni composti organici dell'Arsenico trasformati nei meccanismi di detossificazione dall'Arsenico inorganico in alcuni organismi

2.3.4 Impatto eco-tossicologico complessivo esercitato dai mozziconi

Per concludere sulla classificazione dell'impatto eco-tossicologico dei mozziconi di sigaretta inteso come rifiuto, sono riportati analisi e calcoli per attribuire a tale rifiuto il Rischio associato ad alcune categorie di proprietà (HP) quali HP 4 (irritazione della pelle e danni agli occhi), HP 5 (tossicità specifica per organi bersaglio e per aspirazione), HP 6 (tossicità acuta), HP 7 (cancerogeno), HP 8 (corrosivo), HP 10 (tossico per la riproduzione), HP 11 (mutageno) e HP 13 (sensibilizzante). HP 14 (eco-tossico) è stato valutato sia con il metodo di calcolo che con i test di eco-tossicità. Le analisi sono risultate positive per la categoria HP 6 prevalentemente per il contenuto di Nicotina rilasciato dai mozziconi; inoltre è stata determinata una classificazione mediante HP 14, ma solo mediante i risultati dei test eco-tossicologici. Questi risultati evidenziano la limitazione della metodologia di classificazione adottata dal Consiglio europeo che richiede l'identificazione di tutti composti costituenti il rifiuto per eseguire una valutazione dettagliata completa (23).

2.4 NORMATIVE RELATIVE AL RILASCIO DI MOZZICONI NELL'AMBIENTE E AL LORO RECUPERO

2.4.1 Normative inerenti la produzione e la vendita di sigarette

La normativa italiana prevede il decreto legislativo del 12 gennaio 2016 n. 6 rivolto ai produttori e ai consumatori di sigarette per garantire un livello elevato di protezione della salute umana e per adempiere agli obblighi derivanti dalla legge 18 marzo 2008 n. 75 relativa ai piani prefissati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) per contrastare gli effetti negativi associati al tabagismo e il diffondersi dalla pratica del fumo tra i più giovani.

In particolare tale decreto regola:

- gli ingredienti contenuti nelle sigarette e i relativi livelli massimi di emissione di catrame (10 mg), nicotina (1 mg) e monossido di carbonio (10 mg) per singola sigaretta. Tali livelli sono misurati, rispettivamente, sulla base della norma ISO 4387 per il catrame, della norma ISO 10315 per la nicotina e della norma ISO 8454 per il monossido di carbonio;
- l'etichettatura e il confezionamento dei prodotti del tabacco, in particolare mostrare le avvertenze relative alla salute sulle singole confezioni e sull'eventuale imballaggio esterno;
- le vendite oltre i confini nazionali di prodotti del tabacco;
- l'obbligo di dichiarare prodotti del tabacco di nuova generazione;
- l'immissione sul mercato e l'etichettatura delle sigarette elettroniche e i contenitori di liquido di ricarica;
- il divieto di immissione sul mercato del tabacco per uso orale (24).

2.4.2 Normative a tutela della salute e dell'ambiente

La legge 16 gennaio 2003 n. 3 all'articolo 51 si occupa di tutelare la salute dei non fumatori specificando il divieto di fumare nei locali chiusi, ad eccezione di quelli privati non aperti ad utenti o al pubblico e a quelli riservati ai fumatori. I trasgressori sono soggetti alla sanzione amministrativa del pagamento di una somma da euro 25 a euro 250; la misura della sanzione è raddoppiata qualora la violazione sia commessa in presenza di una donna in evidente stato di gravidanza o in presenza di bambini fino a dodici anni. Nel caso in cui le aree riservate sopra menzionate non siano presenti, i fumatori sono costretti a consumare le sigarette all'esterno e, senza un sistema di raccolta rifiuti adeguato, largamente diffuso e disponibile a tutti, tendono a rilasciare i mozziconi nell'ambiente (25).

Negli ultimi anni la tutela della salute e dell'ambiente è divenuta una priorità per le legislazioni contemporanee, nazionali e internazionali, per questo motivo lo Stato italiano ha varato la legge n.221 del 28 dicembre 2015 in cui si disciplina lo smaltimento dei rifiuti pericolosi e nell'articolo n.40 si tratta specificatamente dei mozziconi di sigarette.

Tale legge impone il divieto di gettare sigarette al suolo, inteso nella sua accezione più generale, infatti si intende nel terreno, nelle acque e negli scarichi e di conseguenza si comprende anche le strade delle città, le campagne, le montagne, le spiagge ed i litorali. Inoltre non si fa riferimento alle sigarette in senso stretto, ma anche a tutti i prodotti correlati come ad esempio sigari e sigaretti. Chiunque abbandoni al suolo i mozziconi dei prodotti da fumo va incontro ad una sanzione amministrativa pecuniaria, il cui importo può andare da 60 euro ad un massimo di 300 euro (26).

Oltretutto la Corte di Cassazione ha chiarito che il lancio di mozziconi di sigaretta può integrare anche il reato di getto pericoloso di cose se avviene da balconi o piani alti in generale, previsto dal Codice Penale dello Stato italiano, punibile con l'arresto fino ad un mese o con l'ammenda fino a 206 euro (27).

La legge n.221/2015 va ad aggiungersi al già esistente articolo 15 del Codice della Strada, che tratta gli atti vietati su tutte le strade e loro pertinenze, aggravando le conseguenze per i trasgressori che gettano rifiuti da autovetture in sosta o in movimento. Infatti chiunque violi questo divieto è soggetto ad una sanzione amministrativa che prevede il pagamento di una multa da euro 105 a euro 422 a cui si somma la sanzione della Legge n.221 (28).

3 PROCEDURA SPERIMENTALE

3.1 CAMPIONAMENTO

Il campionamento dei mozziconi di sigaretta è stato effettuato ad opera di ARPA Marche dal dipartimento di Pesaro. È stata fatta la raccolta di un consumo mensile di sigarette da parte del personale di ARPAM e a tal fine si è cercato di avere una platea eterogenea di consumatori.

Complessivamente sono stati raccolti circa 200 g di mozziconi, per circa 800 mozziconi.

3.2 DETERMINAZIONE CARICO CONTAMINANTI INORGANICI As, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn

3.2.1 Preparazione del campione

Al fine di avere un campione rappresentativo, dopo miscelazione del campione, sono stati triturati in mulino a lame circa 10 g di campione. Un'altra aliquota di circa 10 g è stata invece sminuzzata manualmente per la determinazione del Nichel (a causa della contaminazione esercitata dalle lame del mulino).

Quindi i campioni sono stati essiccati ad una temperatura di 80°C per 12 ore e poi raffreddati in un essiccatore a temperatura ambiente fino a peso costante per evitare che il campione riacquisisse umidità.

3.2.2 Mineralizzazione del campione

La mineralizzazione del campione di cicche di sigarette è stata effettuata tramite digestore a microonde. La mineralizzazione è stata effettuata con 5 aliquote pesanti circa 0,5 g ognuna (Figura 10). Il campione è stato collocato all'interno di camicie di digestione in Politetrafluoroetilene PTFE (3).

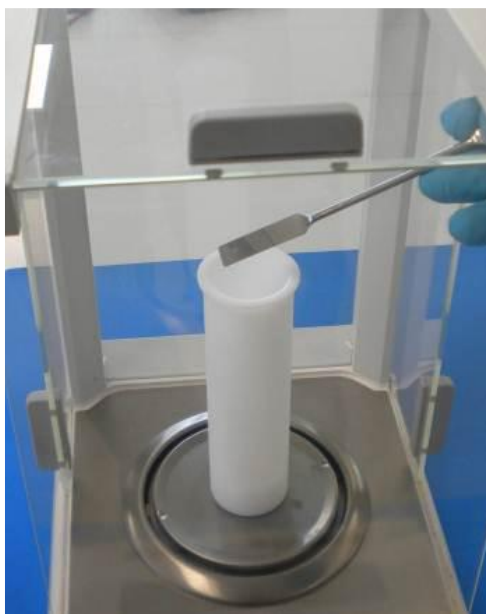


Figura 10: Pesata campione dentro camicia in PTFE (29)

Successivamente sono stati aggiunti a ciascun campione 8 mL di HNO_3 (65 % w/w) e 2 mL di H_2O_2 (30 %). Il bianco è stato preparato con la medesima procedura, senza inserire il campione nel Vessel numero 1 contenente il sostegno per la sonda di temperatura (Figura 11). Infine la camicia in TEFLON è stata tappata con tappo in PTFE, posizionata all'interno del mantello e il sistema è stato avvitato sull'apposito sostegno per formare il Vessel di digestione (3) (Figura 12).

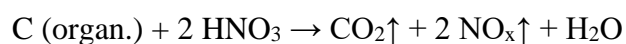


Figura 11: Aggiunta reagenti di digestione alla camicia in PTFE contenente il campione (29)

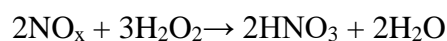


Figura 12: Componenti del vessel per digestione

Le mineralizzazioni sono state condotte tramite digestore a microonde Ethos Easy (Figura 13) programmando una rampa di temperatura che da temperatura ambiente aumenta fino a 190 °C in 15 min a con potenza di 1800 W; la temperatura è poi mantenuta costante a 190 °C per 25 min ed infine è effettuato il raffreddamento in 50 min fino a temperatura ambiente (Figura 14) (3). I Vessel sono inseriti all'interno dell'apparato nelle posizioni specifiche in modo da bilanciare il peso attorno al rotore ed è stato effettuato il ciclo. La reazione di digestione è permessa dall'acido nitrico che determina l'ossidazione dei composti organici presenti nella matrice:



Tale reazione produce una grande quantità di gas di CO₂ e NO_x che, secondo la legge dei gas perfetti $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, genera pressione. Pertanto per evitare l'aumento eccessivo di pressione si aggiunge perossido di idrogeno che consente una miglior qualità della digestione e nello stesso tempo una notevole riduzione della formazione di NO_x:



Inoltre in questo modo l'equilibrio chimico della reazione di digestione è spostato a destra per la generazione di HNO₃ dovuta all'aggiunta di H₂O₂, il che determina un aumento della velocità e della qualità delle digestioni (29).



Figura 13: Digestore Ethos Easy (29)

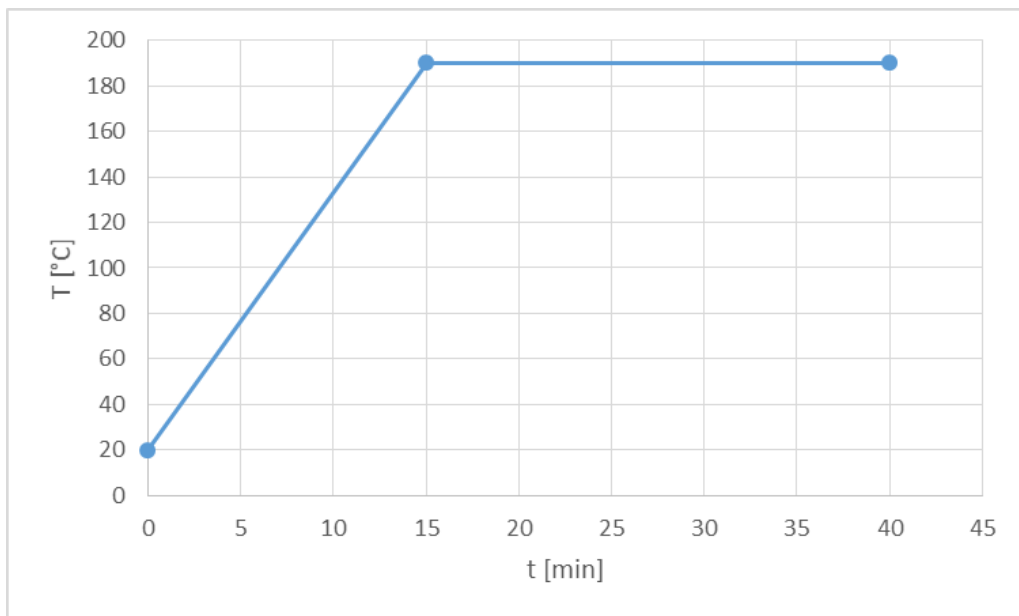


Figura 14: Rampa temperatura

3.2.3 Analisi dei metalli

Il digerito viene travasato dai vessel di digestione quantitativamente (anche tramite lavaggi con acqua bidistillata) in matracci da 50 mL. Successivamente si effettua una serie di lavaggi quindi si porta a volume con H₂O bidistillata. Infine i campioni vengono trasferiti all'interno di provette da 50 mL in Polipropilene e conservati in frigorifero a 4 °C fino alla successiva analisi. I campioni sono analizzati mediante Spettrometro in assorbimento atomico "PerkinElmer AAnalyst 400" con sistema di atomizzazione in fornello in grafite "PerkinElmer HGA 900" o in fiamma per l'analisi dello Zinco. (Figura 15). Il risultato analitico è frutto della media di tre letture strumentali per ogni campione. Le temperature ottimali di pirolisi per As, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn equivalgono rispettivamente a valori di 1200, 1050, 600, 1300, 1000, 800 e 750 °C; mentre le temperature ottimali di atomizzazione equivalgono rispettivamente a valori di 2600, 1950, 1050, 2300, 2300, 1500 e 1675 °C. Gli stessi metalli sono stati analizzati rispettivamente alle lunghezze d'onda 193.7, 324.8, 228.8, 357.9, 232.0, 283.3 e 213,9 nm. Nel tubo di grafite per ogni replicata sono stati iniettati 20 µL di standard o campione. L'atomizzazione avviene in presenza di Argon per proteggere il fornello di grafite da eventuali ossidazioni. Lo Zn invece è stato determinato per assorbimento atomico in fiamma aria/acetilene mediante sempre lo spettrometro AAnalyst 400.

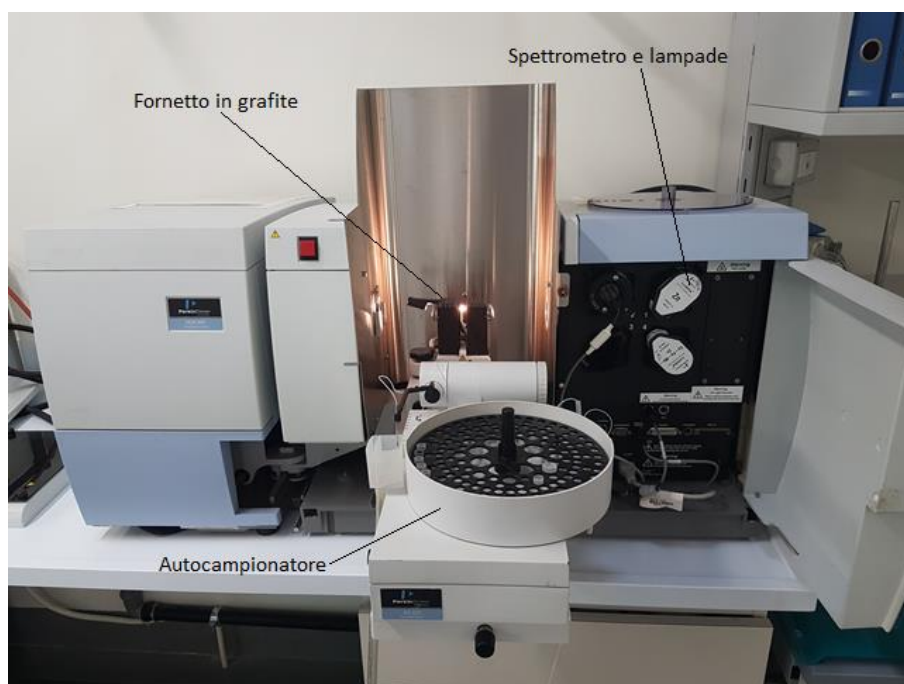


Figura 15: FGAAS

In fase di messa a punto del metodo, sono state comparate le assorbanze dei metalli ottenute dalle analisi dei campioni tal quali con quelle dei campioni dopo l'aggiunta di modificanti di matrice che sono in grado di facilitare la volatilizzazione della matrice all'interno del tubo di grafite e di stabilizzare i metalli da determinare. In questo modo si può valutare la presenza di interferenti all'interno della matrice senza l'aggiunta di modificanti, potendo quindi riscontrare segnali associati prevalentemente agli analiti considerati ed ottenere valori d'assorbanza superiori rispetto al caso senza l'aggiunta di modificanti. Da letteratura e dalle condizioni raccomandate dal software è stato deciso di utilizzare come modificanti 5 diverse soluzioni in base al tipo di metallo da analizzare ed è stato studiato l'eventuale incremento di assorbanza registrato da FGAAS. I risultati dei test preliminari utilizzando i modificanti di matrice sono mostrati in Tabella 1.

Tabella 1: Valori in assorbanza dei casi con modificante o senza per i campioni digeriti per MW

/	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn
Mg(NO₃)₂ TQ	/	/	/	0,428	0,083	/	/
NH₄H₂PO₄ 4:10	/	/	0,034	/	/	/	/
Pd+Mg(NO₃)₂	/	0,163	/	/	/	0,028	/
Mg(NO₃)₂ 0,5:10	0,158	/	/	0,445	0,085	/	0,022
NH₄H₂PO₄ 1:10	/	0,093	0,042	/	/	/	/
Senza Modificante	0,190	0,135	0,033	0,437	0,084	0,035	0,025
RSD% con modificante	1,54	1,38	3,42	1,26	2,31	6,5	0,41
RSD% senza modificante	3,16	2,30	5,17	0,93	0,71	2,92	1,00

Dalle prove effettuate si evince un aumento nell'assorbanza, utilizzando modificante, solo per i casi di Cd e Pb; con un aumento rispettivamente del 20% e del 27 % rispetto ai valori senza l'aggiunta di modificante. Per tale motivo è stato deciso di fare un confronto tra le successive analisi con l'aggiunta per il Cd di un quantitativo di 5 µg di Pd e 3 µg di Mg(NO₃)₂ in 10 µL ai 20 µL di campione; mentre per il Pb 5 µL di NH₄H₂PO₄ all'1% ai 20 µL di campione con le analisi senza aggiunta di modificante. Tuttavia, attraverso il test t, le medie delle rispettive analisi per lo specifico metallo non sono risultate significativamente differenti e l'effetto di interferenza della matrice si può concludere essere di bassa magnitudo e irrilevante nei casi del Cd e Pb (3).

3.3 ANALISI QUALITATIVA DI COMPOSTI ORGANICI NEI MOZZICONI DI SIGARETTA TRAMITE GC/MS

3.3.1 *Preparazione campione*

Nello specifico sono stati pesati 10 g di campione di mozziconi tritati in precedenza, sono stati seccati ad una temperatura di 40°C per 12 ore e poi raffreddati in un essiccatore a temperatura ambiente fino a peso costante per evitare che il campione riacquisisse umidità. Da questi 10 g di campione sono state pesate esattamente aliquote da 1 grammo ciascuna, direttamente dentro a dei ditali in carta per l'estrazione in Soxhlet.

3.3.2 *Estrazione solido-liquido*

È stata effettuata un'estrazione degli analiti dalla fase solida dei mozziconi mediante un sistema di estrazione Soxhlet B-811 (Figura 16) in continuo per 4 ore utilizzando una miscela 1:4 Diclorometano (DCM) e n-Esano come solvente d'estrazione da 100 mL di DCM (20 mL) e n-Esano (80 mL) (scelta del solvente trattata nel paragrafo 4.1.2). A tal fine le porzioni da 1 grammo menzionate nel paragrafo precedente, all'interno del ditale in carta, sono state inserite nelle camere di estrazione dell'apparato Soxhlet. La temperatura programmata è stata scelta in base al punto di ebollizione del DCM (39,9 °C) e del n-Esano (68,8 °C) utilizzando la tabella presente nel manuale dello strumento (Tabella 2). Tramite il pannello di controllo è stato selezionato il metodo "Estrazione in continuo Twisselmann" che si basa su un lavaggio del campione sotto condizioni controllate per 4 h alla temperatura impostata per il solvente estraente. Quando il tempo programmato si esaurisce, il solvente è nel becher e il programma passa alla fase di risciacquo da 10 minuti per recuperare le tracce finali solubili nel campione solido e all'interno della camera d'estrazione.

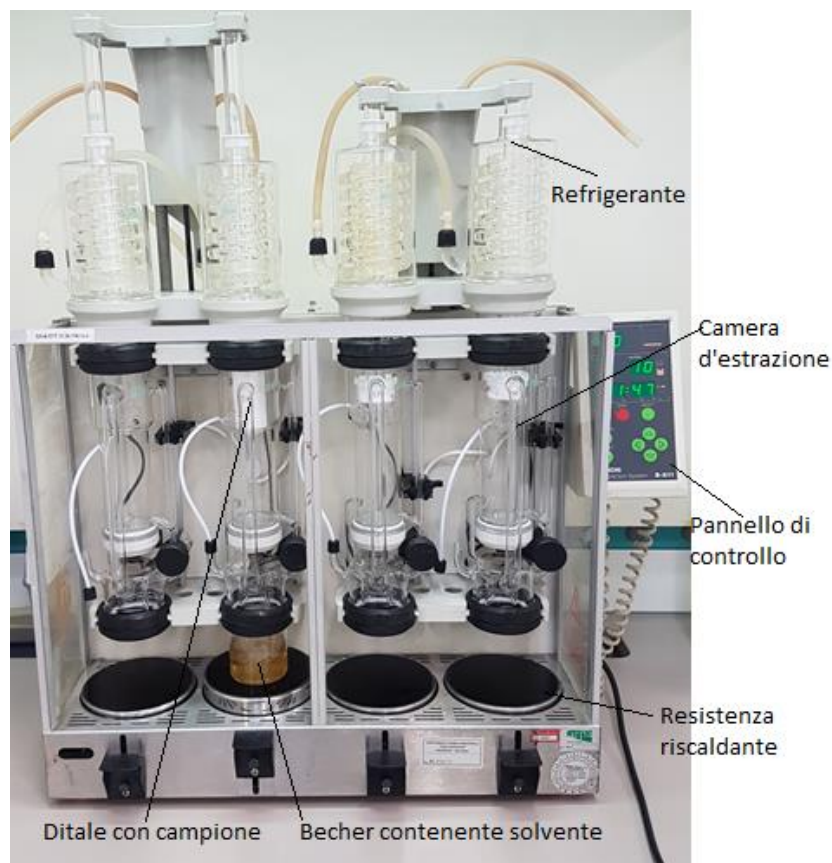


Figura 16: Apparato Soxhlet B-811.

Tabella 2: Set di temperature da impostare nel programma mediante il pannello di controllo in base al punto di ebollizione del solvente impiegabile per lo strumento (30).

Solvente	PE/°C
Acetone	56,1
Etanolo	78,4
Metanolo	64,6
Xilolo	139,5
Diclorometano	39,9
Etere di petrolio 40/60	40 - 60
n-esano	68,8
Toluene	110,6
Metiletilchetone (MEK)	79,6
Acqua	100

Terminata l'estrazione solido-liquido, l'estratto è stato filtrato mediante filtri da siringa in Polipropilene da 0,2 μm (Figura 17) e travasato in un pallone da 250 mL e concentrato in Rotavapor ad un volume di circa 2 mL. L'estratto finale è stato infine trasferito in una Vial da 4 mL e conservata in frigorifero a 4°C fino ad analisi GC-MS (31).



Figura 17: Filtrazione estratto da becher a pallone mediante filtro in PP per residuo solido.

3.3.3 Analisi mediante GC/MS

Lo strumento (Figura 18) è costituito da una camera di ionizzazione in cui il campione allo stato vapore viene investito da un fascio di elettroni, proveniente da una specifica sorgente, che urtano e frammentano la molecola; un analizzatore magnetico che devia gli ioni attraverso un campo magnetico ed elettrico, permettendo di distinguere gli ioni generati in base al raggio di curvatura che compiono in funzione del loro rapporto massa/carica e da un rivelatore moltiplicatore di elettroni (Figura 19). Attraverso un sistema di iniezione automatico vengono iniettati con modalità Split 1 μL di campione dopo un lavaggio automatico mediante acetone. La rampa di temperatura (Figura 20) per l'analisi è stata programmata mantenendo una temperatura di 56 °C per i primi 50 secondi, aumentandola a 10 °C/min fino a 200 °C per poi aumentarla a 40 °C/min fino a 300 °C dove viene mantenuta costante fino alla fine dell'analisi.



Figura 18: Strumento interfacciato da uno Spettrometro di massa GCMS-QP2010S, Gas cromatografo GC-2010 e auto iniettore AOC-20i.

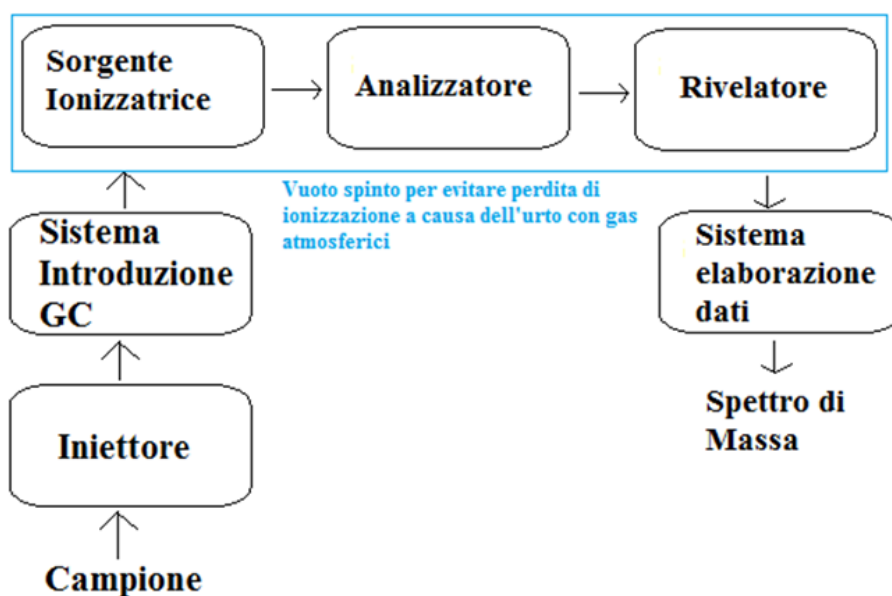


Figura 19: Schema a blocchi GC/MS

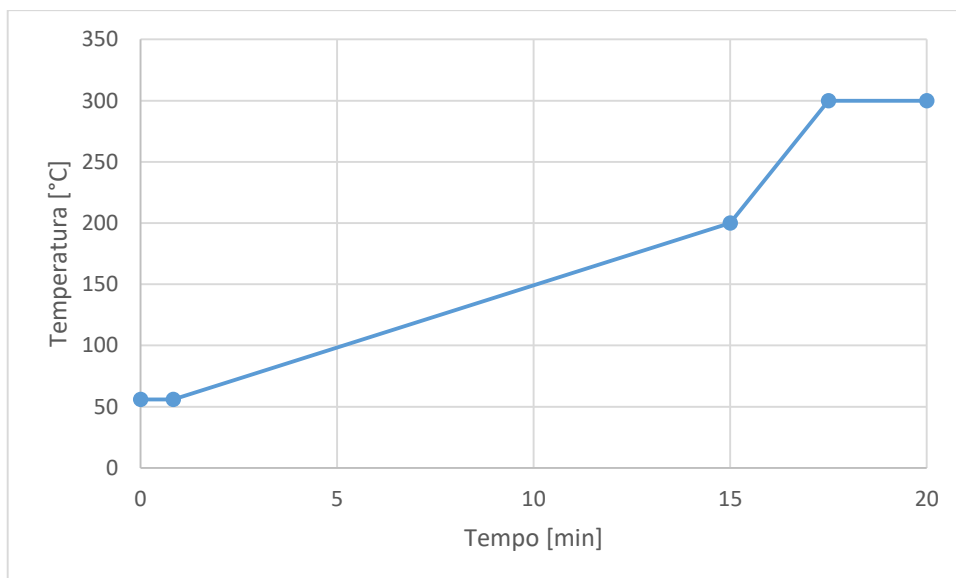


Figura 20: Rampa di temperatura GC/MS.

Il Gas Cromatografo permette una separazione delle molecole attraverso l'utilizzo di colonne capillari costituite da un film di liquido depositato e legato alle pareti interne (fase stazionaria 5 % Fenile e 95 % Polidimetilsilossano ZB-35; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) ed un gas come fase mobile, ovvero Elio, attraverso il quale verrà trasportato il campione precedentemente vaporizzato all'interno della colonna con un flusso di 1 mL/h. Dal confronto con la banca dati dello strumento e da dati estrapolati da letteratura sono stati cercati eventuali composti organici presenti nel mozzicone e successivamente anche per quelli estratti attraverso acqua bidistillata.

3.3.4 Determinazione quantitativa della Nicotina nei mozziconi

Per la sola analisi quantitativa della Nicotina è stata eseguita un'estrazione solido-liquido mediante Soxhlet, impiegando Metanolo come solvente estraente, al fine di determinare il contenuto di Nicotina all'interno dei mozziconi attraverso cromatografia liquida ad alta efficienza. Lo strumento utilizzato per questa determinazione è HPLC "Agilent Technologies 1200 Series" con rivelatore spettrofotometrico a serie di diodi e una colonna XDB-C18 (Figura 21). Da letteratura, come fase mobile affine alla Nicotina, è stata impiegata una miscela Metanolo-Soluzione tampone a pH=7,9 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4$. I parametri dello strumento sono stati impostati in modo tale da garantire un flusso di 1 mL/min, una rivelazione con lunghezza d'onda da 260 a 234 nm e la frazione dell'eluente è stata impostata del 65 % di soluzione tampone (e il restante 35% di Metanolo) iniziale che per i primi tre minuti diminuisce fino a 50 % per poi mantenersi costante fino al minuto 7 (32).

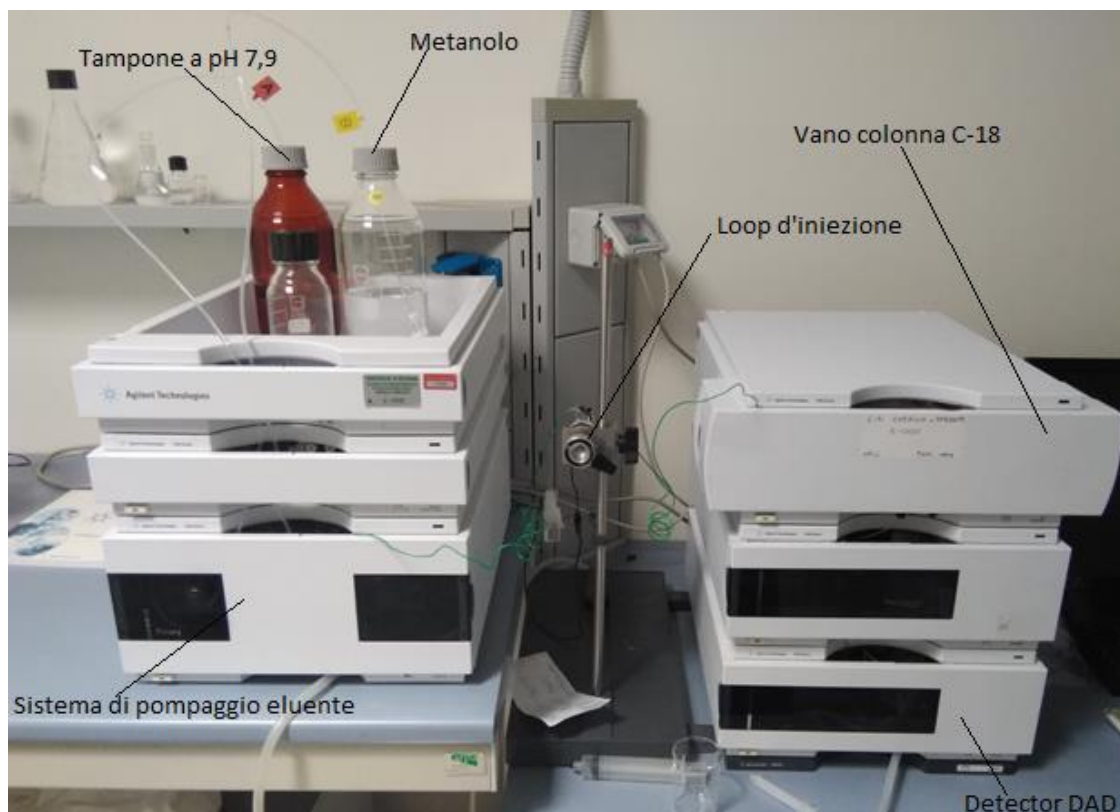


Figura 21: HPLC Agilent Technologies Series 1200.

3.4 PROVA PRELIMINARE DI ESTRAZIONE IN DISCONTINUO DEI CONTAMINANTI ORGANICI IN ACQUA BIDISTILLATA

3.4.1 Descrizione test e apparato

Per poter valutare tramite GC/MS il rilascio qualitativo dei contaminanti organici causato dal dilavamento dei mozziconi con acqua bidistillata a temperatura ambiente è stato deciso di effettuare una prova in batch, in cui i recipienti in vetro da 200 mL contenenti 1 g di mozziconi interi (circa 3 pezzi) e 100 mL di acqua bidistillata sono stati fissati e fatti ruotare per 24 ore in un agitatore rotante a 13 giri al minuto (Figura 22). Durante questo periodo i mozziconi entrano in equilibrio con la fase liquida e dovrebbe avvenire il rilascio di composti all'interno dell'acqua. Il giorno successivo l'estratto acquoso è stato filtrato mediante siringa in vetro da 10 mL e filtro in Polipropilene (0,2 μm) e travasato in una beuta da 250 mL.



Figura 22: Mozziconi all'interno di 100 mL di acqua bidistillata ed agitatore rotante in funzione.

3.4.2 Estrazione liquido-liquido

I 100 mL della soluzione acquosa sono stati successivamente estratti, mediante imbuto separatore da 250 mL, utilizzando come solvente estraente 25 mL di Diclorometano:Esano (1:4) ed è stata aggiunta mezza spatola di Cloruro di sodio per rompere l'emulsione formata tra le due fasi (Figura 23); al termine dell'estrazione liquido-liquido è stata recuperata la miscela organica contenente l'estratto in un pallone da 250 mL, filtrando prima con un imbuto tappato con cotone idrofilo e caricato con mezza spatola di Sodio solfato anidro per disidratare eventuali tracce d'acqua presenti nell'estratto organico.

L'estrazione è stata ripetuta due volte, l'estratto finale è stato concentrato al Rotavapor fino a un volume di circa 2 mL ed è stato infine travasato in una Vial e conservato in frigorifero a 4°C fino a successiva analisi GC/MS.



Figura 23: Estrazione liquido-liquido.

3.5 LISCIVIAZIONE IN DISCONTINUO DELLA NICOTINA E METALLI PESANTI

Per poter studiare il rilascio della Nicotina e dei metalli all'interno di una soluzione reale sono stati effettuati test di lisciviazione con H₂O bidistillata sfruttando lo stesso sistema agitante descritto nel paragrafo 3.4.1 ed analizzati i lisciviati mediante HPLC per la determinazione quantitativa della Nicotina e tramite assorbimento atomico per la determinazione dei metalli. Questo tipo di lisciviazione dovrebbe permettere una estrazione totale delle specie lisciviabili in acqua in minor tempo e sfruttando operazioni più semplici e meno costose rispetto al test dinamico in continuo trattato successivamente. Inoltre nel test in discontinuo viene trattato un rapporto Liquido/Solido minore rispetto al test in continuo, ovvero il rapporto definito come la quantità di soluzione lisciviante (H₂O bidistillata) messa in contatto con la quantità di materiale test allo stato solido. In generale la concentrazione degli analiti cala con la crescita di tale rapporto poiché avviene una maggiore diluizione del materiale nella soluzione lisciviante.

3.5.1 Preparazione del campione

Per poter ottenere un campione il più omogeneo e rappresentativo possibile, è stato deciso di tagliare in 4 parti i mozziconi e di setacciarli mediante setaccio con maglia di 4 mm. Sono state pesate separatamente la parte fine costituita prevalentemente da tabacco (F) e quella grossolana costituita dai filtri (G) ed è stato determinato il rapporto tra le due frazioni:

$$\frac{G}{F} = R = \frac{19}{11} = 1,73$$

Tale rapporto è stato rispettato nelle porzioni da 2 g destinate alle analisi; pertanto in contenitori da 100 mL in vetro per l'analisi della Nicotina sono stati pesati 0,733 g della parte fine (< 4 mm) e 1,267 g della parte grossolana (> 4 mm) e lo stesso per l'analisi dei metalli, ma in recipienti in polipropilene.

3.5.2 Test di leaching

Il test di leaching in batch è stato effettuato con un rapporto 1:25 mozziconi [g]:H₂O (mL), con un volume di 50 mL di H₂O bidistillata in 2 g di campione. Per l'analisi dei metalli e della componente organica l'unica differenza è stata l'uso di contenitori in Polipropilene nel primo caso e in vetro nel secondo caso in modo da evitare che gli analiti interagissero con il contenitore.

I contenitori sono stati posti nell'agitatore rotante e lasciati sotto agitazione meccanica a 13 giri al minuto per 24 ore. I campioni sono stati poi filtrati sottovuoto con filtro in acetato di cellulosa da 0,45 µm. Le soluzioni filtrate sono state travasate in provette in vetro da 50 mL per la determinazione della Nicotina e in provette in Polipropilene da 50 mL per la determinazione dei metalli, infine le provette sono state conservate in frigorifero a 4 °C fino a successiva analisi rispettivamente tramite HPLC e assorbimento atomico.

3.5.3 Utilizzo dei modificanti di matrice per le analisi dei metalli

Anche in questo caso è stato valutato se utilizzare o meno il modificante di matrice e dalle prove preliminari è risultato che il modificante è stato utilizzato per le prove del Cd e del Cr. I risultati di tali test preliminari sono riportati in Tabella 3

Tabella 3: Valori in assorbanza dei casi con modificante o senza per i campioni lisciviati batch per un giorno.

/	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn
Pd+Mg(NO ₃) ₂	/	2,04	/	/	/	-0,0024	/
Mg(NO ₃) ₂ 0,5:10	0,371	/	/	0,0117	0,0326	/	0,008
NH ₄ H ₂ PO ₄ 1:10	/	/	-0,0004	/	/	/	/
Senza Modificante	0,358	1,78	0,0095	0,0102	0,0367	-0,0008	0,009

Dal confronto mediante test t tra le serie di dati derivanti dalle analisi successive alle preliminari con e senza modificante solo il Cromo ha riscontrato un aumento significativo di assorbanza tale per cui è stato deciso di prendere in considerazione i valori inerenti all'aggiunta di modificante.

3.6 LISCIVIAZIONE IN CONTINUO DEI CONTAMINANTI IN ACQUA BIDISTILLATA

3.6.1 Preparazione dell'apparato e del campione

Il test di percolazione per lisciviazione in continuo, è stato effettuato su colonna in PVC di lunghezza 30 cm, di diametro 5 cm e volume 0,8 L su un apposito sostegno e collegata ad una pompa peristaltica che pesca da un serbatoio di 2 L contenente H₂O bidistillata, isolato quest'ultimo dalla CO₂ atmosferica grazie ad una trappola riempita con Soda Lime (Figura 24). Tale test è stato effettuato modificando il metodo BS EN 14405.

La colonna è stata riempita aggiungendo uno strato di circa 1 cm di materiale inerte (palline in vetro), tre porzioni da circa 24 g di mozziconi che sono state impaccate e compattate tra una e l'altra mediante un pistone, un altro strato di materiale inerte ed infine uno strato di Lana di quarzo che funge da prefiltra. Il flusso di acqua sale grazie alla pompa peristaltica dalla coda della colonna fino alla testa per poi giungere al filtro in Polipropilene da 0,45 µm di porosità.

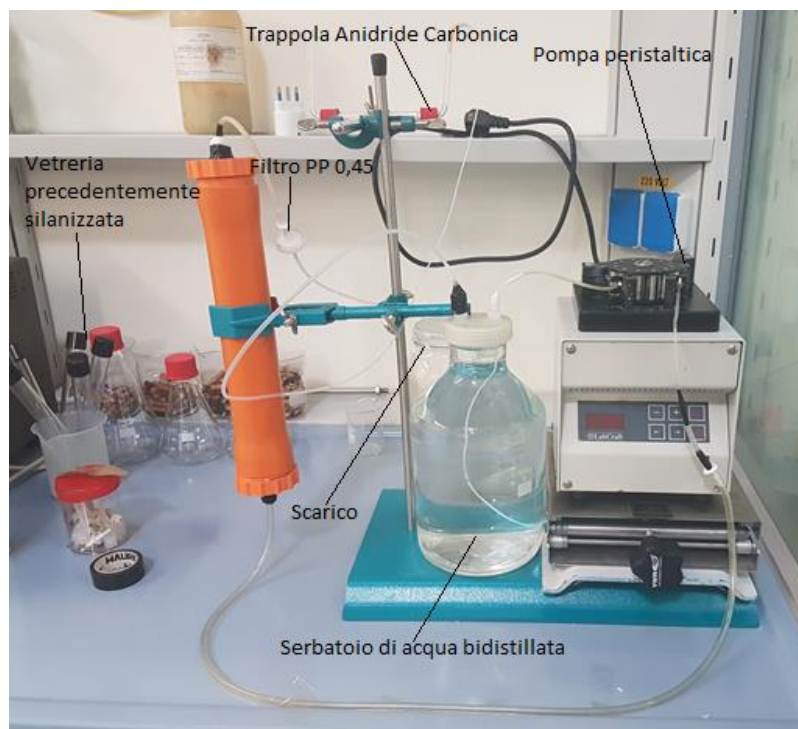


Figura 24: Apparecchiatura per lisciviazione in continuo.

3.6.2 Preparazione della vetreria

Per evitare interazioni secondarie polari tra le pareti in vetro e i metalli da analizzare, è stato necessario effettuare un processo di Silanizzazione sulla vetreria adibita al recupero del dilavante. Si tratta di una serie di lavaggi che permettono in primo luogo di acidificare le pareti interne con HNO₃ al 10% e successivamente silanizzarle mediante una soluzione al 5 % di dimetildiclorosilano in toluene. L'HNO₃ ha come funzione quella di ossidare le eventuali tracce organiche all'interno della vetreria, con conseguente liberazione dei siti attivi sul vetro. Con la fase di silanizzazione infine si disattivano i siti attivi precedentemente liberati in modo da impedire agli analiti di interagire con le pareti interne della vetreria (Figura 25).

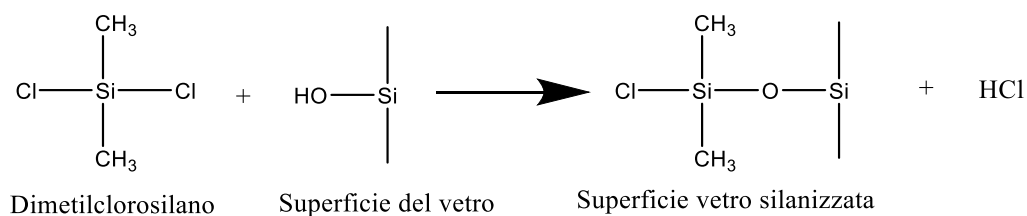


Figura 25: Reazione di silanizzazione sulla superficie del vetro.

Di seguito si effettua la serie di passaggi effettuati per silanizzare:

- Lavaggio vetreria con HNO₃ al 10 %
- Lavaggio vetreria con H₂O bidistillata
- Lavaggio vetreria con Acetone ultrapuro (>99%)
- Lasciare asciugare sotto cappa
- Lavaggio vetreria con Dimetildiclorosilano al 5% in Toluene
- Lavaggio vetreria con Toluene
- Lavaggio vetreria con Etanolo
- Lasciare asciugare sotto cappa

3.6.3 Descrizione prova e analisi

Il test di lisciviazione viene condotto a una temperatura per la percolazione di circa 20 ± 5 °C e durante la fase di avviamento la colonna viene portata a saturazione impiegando la pompa peristaltica a 50 giri al minuto e aggiungendo H₂O bidistillata attraverso una spruzzetta dall'alto. Dopo di che si lascia riposare la colonna per tre giorni in modo da far raggiungere ai mozziconi e all'agente dilavante l'equilibrio. Al termine dell'equilibrio si fa scorrere il dilavante nel filtro al flusso di 13 mL/h e si recuperano le porzioni ad un rapporto Liquido/Solido diverso in base al tempo di prelievo della porzione. Il bianco è stato raccolto facendo scorrere il dilavante attraverso la colonna vuota, non impaccata dai mozziconi.

I Lisciviati infine sono stati analizzati tramite HPLC per la determinazione della Nicotina e GFAAS e assorbimento atomico in fiamma per la determinazione dei metalli.

Il primo test effettuato, per via dei colloidali sotto forma di Triacetato di Glicerolo presenti nei lisciviati, ha fatto notare come una filtrazione on-line come quella riportata in Figura 24 non sia possibile e pertanto per il secondo test è stato scelto di effettuare una filtrazione off-line mediante siringhe in vetro da 25 mL e filtri in polipropilene da 0,45 µm. Inoltre, per poter favorire il raggiungimento dell'equilibrio durante la fase di 3 giorni di saturazione, è stato deciso di far rifluire il lisciviato dalla coda della colonna fino alla testa. Le diverse porzioni filtrate dei lisciviati quindi sono state raccolte in provette in vetro silanizzate e conservate in frigorifero a 4 °C fino a successiva analisi in assorbimento atomico e HPLC.

In aggiunta, per poter effettuare un confronto con test riportati da letteratura, del campione lisciviato è stata determinata anche la somma del carbonio organico totale presente a sua volta come disciolto (che riesce a passare attraverso una membrana filtrante di 0,45 µm) o particolato (trattenuto dalla membrana). Le analisi sono effettuate misurando il contenuto di CO₂ originata dall'ossidazione dei composti a base di carbonio. Per determinare il contenuto di contaminanti organici nelle acque di lisciviazione della prova batch da 1 giorno è stato impiegato uno strumento "SHIMADZU TOC-L CPH/CPN" a combustione convenzionale con metodo di ossidazione catalitica che prevede che il campione venga iniettato in una camera di combustione catalitica a 680 °C per ottenere CO₂, mandata ad una camera di raffreddamento ed infine all'analizzatore con rivelatore IR. Come standard per le analisi è stata impiegata una soluzione 1000 ppm di Ftalato di Potassio (C₈H₅KO₄) diluita a cascata in automatico a 600, 300 e 100 ppm (33).

3.6.4 Analisi dei residui dei mozziconi al termine della lisciviazione

A fine lisciviazione i mozziconi sono stati recuperati, seccati, tagliati, sono state pesate all'interno di provettoni in Teflon 4 aliquote da 0,49-0,48 g ed infine è stata effettuata una digestione a microonde con 2 mL di H₂O₂ e 8 mL di HNO₃ al 65 % per valutare quanto metallo residuo è rimasto nei mozziconi dopo il leaching mediante GFAAS e Assorbimento atomico in fiamma; mentre per la determinazione della Nicotina è stato effettuato un ciclo di estrazione sempre sui mozziconi lisciviati con 100 mL di Metanolo a 4 h utilizzando il sistema di estrazione Soxhlet B-811 in continuo alla temperatura di ebollizione del CH₃OH, ovvero 64,6 °C. Per effettuare tre ripetute sono stati pesati 1 g dei mozziconi lisciviati, seccati e tagliati in precedenza, in tre ditali da Soxhlet in cellulosa. Dopo l'estrazione gli eluati in Metanolo sono stati analizzati in HPLC come descritto nel paragrafo 3.3.4 (33).

4 DISCUSSIONE DATI

4.1 CONCENTRAZIONE DEI CONTAMINANTI NEI MOZZICONI

4.1.1 Metalli dai mozziconi

I risultati delle analisi dei metalli totali presenti nei mozziconi sono riportati in Tabella 4. I dati riportati sono il risultato della media di 5 prove.

*Tabella 4: Concentrazioni metalli su grammo di mozziconi e valori di concentrazione da letteratura (RIF); * viene riportata in tabella la concentrazione di Ni dai mozziconi tagliati, quella dei macinati vale 14 µg/g.*

Tabella riassuntiva	Conc [µg/g]	RSD%	RIF.	Contaminazione bianco % rispetto alla massa
Cu	12	25	1.4-11	6
Pb	1,4	4	0.32-2.7	< 0,1
Cr	3,2	4	0.18-2.5	< 0,1
As	0,9	13	0.01-0.5	< 0,1
Zn	14	6	0.0100-100	< 5
Ni	0,9*	12	0.170-1.79	15
Cd	0,39	10	0.180-3.69	< 0,1

L'analisi dei metalli ha riportato dati in linea con gli intervalli di concentrazione riscontrati in letteratura, anche se con alcune eccezioni. In particolare risultano elevate le concentrazioni di Cu, Cr e As. C'è da considerare comunque che fluttuazioni nelle concentrazioni sono dipendenti dal fatto che marche diverse di sigarette contengono diverse concentrazioni di metalli pesanti a seconda della locazione geografica della pianta di tabacco, della differente produzione-trasporto di sigarette e al variare dello stoccaggio per le materie prime o prodotti (2). Inoltre l'analisi è stata effettuata su campioni reali e non su mozziconi preparati in laboratorio, che possono aver subito alcune contaminazioni ambientali. Per quanto riguarda la riproducibilità analitica dei diversi digeriti, si sottolinea che l'RDS registrato è piuttosto elevato. E' chiaro che la forte eterogeneità del campione, sebbene macinato ed omogeneizzato, comporta una variabilità difficile da eliminare. A questo si è aggiunta la contaminazione dei campioni causata dal mulino

a lame. Infatti come si può vedere dai dati, in una prima analisi la concentrazione del Ni era risultata anomala per i campioni macinati, mentre la concentrazione del Ni da mozziconi tagliati manualmente risulta in linea con quella riscontrata in letteratura, nello specifico si stima una contaminazione da parte del mulino sul campione macinato di circa il 94% sul totale. Tuttavia la macinazione a mano non è stata eseguita sui campioni per le analisi degli altri metalli poiché produce una variabilità maggiore sui risultati a causa della maggior eterogeneità rispetto alla macinazione tramite mulino.

4.1.2 Scelta del solvente per l'analisi qualitativa dei composti organici tramite GC/MS

Al fine di verificare sperimentalmente la composizione della miscela di composti organici estraibili dai mozziconi di sigarette, è stata effettuata un'indagine preliminare qualitativa. In precedenza, alcune prove svolte da Arpa Marche, avevano riportato dati di miscele di composti estratti dai mozziconi con Toluene. Questo solvente è adatto all'estrazione dei composti organici ma estrae anche l'Acetato di Glicerolo, che come accennato precedentemente è un additivo utilizzato nella produzione di sigarette. Tale composto presenta concentrazioni talmente elevate da coprire i segnali degli altri analiti (Figura 26); inoltre il Toluene non permette l'analisi di alcuni analiti con la medesima volatilità e tempi di ritenzione analoghi, che tipicamente vengono emessi dal fumo di sigarette come benzene, fenoli e lo stesso toluene. Pertanto è stata effettuata una prova con un altro solvente con polarità diversa, ovvero una miscela 1:4 Diclorometano : Esano come riportato in uno studio da letteratura (31).

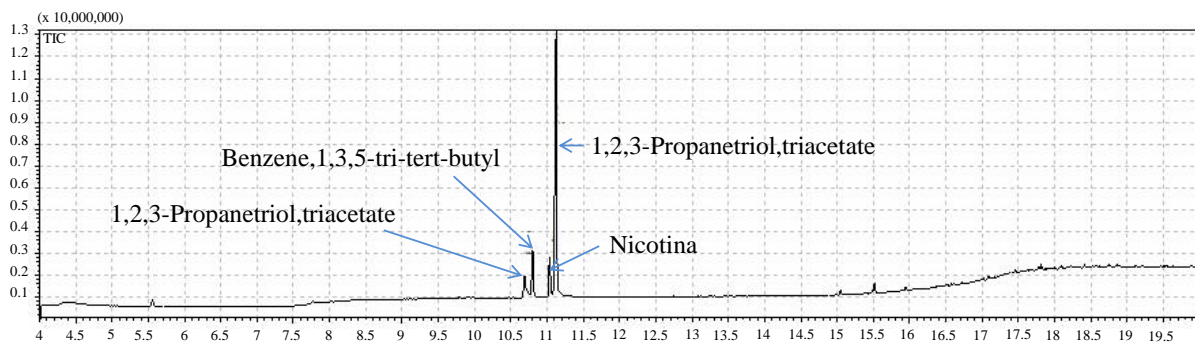


Figura 26: Cromatogramma GC/MS di un'estrazione in toluene effettuata da ARPA Marche.

Dal cromatogramma risultante l'estrazione in Soxhlet con la miscela Diclorometano : Esano (*Figura 27 A*) si nota come nei mozziconi il composto più concentrato risulti, come atteso, sempre essere l'Acetato di glicerolo (1,2,3-triacetato di Propanetriolo). Per poter analizzare gli altri composti estratti, si è interrotta la lettura della massa durante l'uscita del picco dell'Acetato di Glicerolo (\approx tra l'undicesimo e il dodicesimo minuto) (*Figura 27 B*).

I gruppi di molecole sono stati riconosciuti tramite la libreria della NIST. Dagli spettri in massa, escludendo l'Acetato di glicerolo, si sono identificati furani, fenoli sostituiti, catene idrocarburiche lunghe (da 8-9 atomi di carbonio), derivati dei Terpeni, Ftalati e Gliceroli (Tabella 5). Tuttavia le specie più abbondanti restano composti a base di glicerolo costituenti dei materiali adesivi che tengono assieme i mozziconi (*Figura 27B*). Dal confronto del cromatogramma dell'estratto in Diclorometano : Esano con quello dell'estratto in Toluene tuttavia si nota l'assenza del picco della Nicotina (*Figura 27A*), troppo polare per essere estratta da questa miscela a differenza del Toluene (*Figura 26*); l'estrazione solido-liquido condotta è risultata utile ad identificare le specie chimiche apolari, ma al fine di valutare le specie lisciviabili in acqua è stata svolta una procedura a due stadi di estrazione con acqua e cambio di solvente in Diclorometano/Esano. Come riportato nel cromatogramma (*Figura 28A*) anche per questa seconda prova di estrazione il picco inerente all'Acetato di Glicerolo risulta estremamente alto, inoltre è ben visibile anche quello della Nicotina. Anche in questo caso, per poter apprezzare gli altri composti estratti a minor concentrazione, si è spenta la massa durante l'uscita dei due picchi appena menzionati (*Figura 28B*). Questa seconda estrazione mostra la presenza prevalentemente di specie polari quali fenoli (Tabella 6).

Dal confronto dei cromatogrammi si evince come la componente apolare e polare sia differente nel caso delle due diverse estrazioni. Per cui risulta difficile pensare ad ottimizzare un processo estrattivo per fare un'unica valutazione quantitativa dei composti organici presenti nei mozziconi di sigarette.

Ai fini dello studio, nonostante l'Acetato di Glicerolo sia la specie più abbondante sia negli estratti in miscela organica che in acqua bidistillata, per via della sua non tossicità è stato deciso di non effettuare una successiva analisi quantitativa su tale composto.

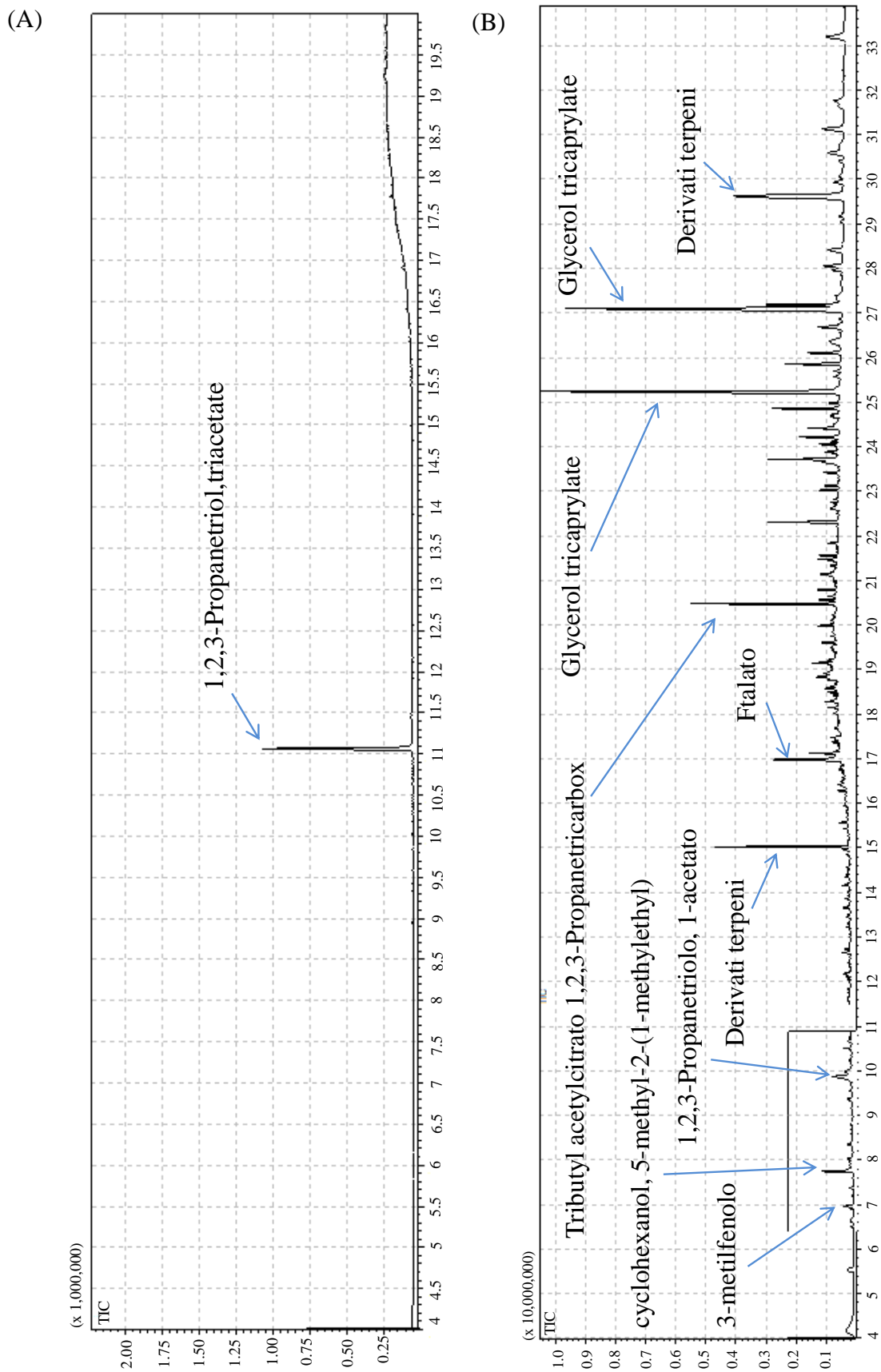


Figura 27: Cromatogramma estrazione con miscela Diclorometano : Esano 1:4 (A) e cromatogramma estrazione DCM : Esano interrompendo la lettura al tr pari a 11 minuti (B).

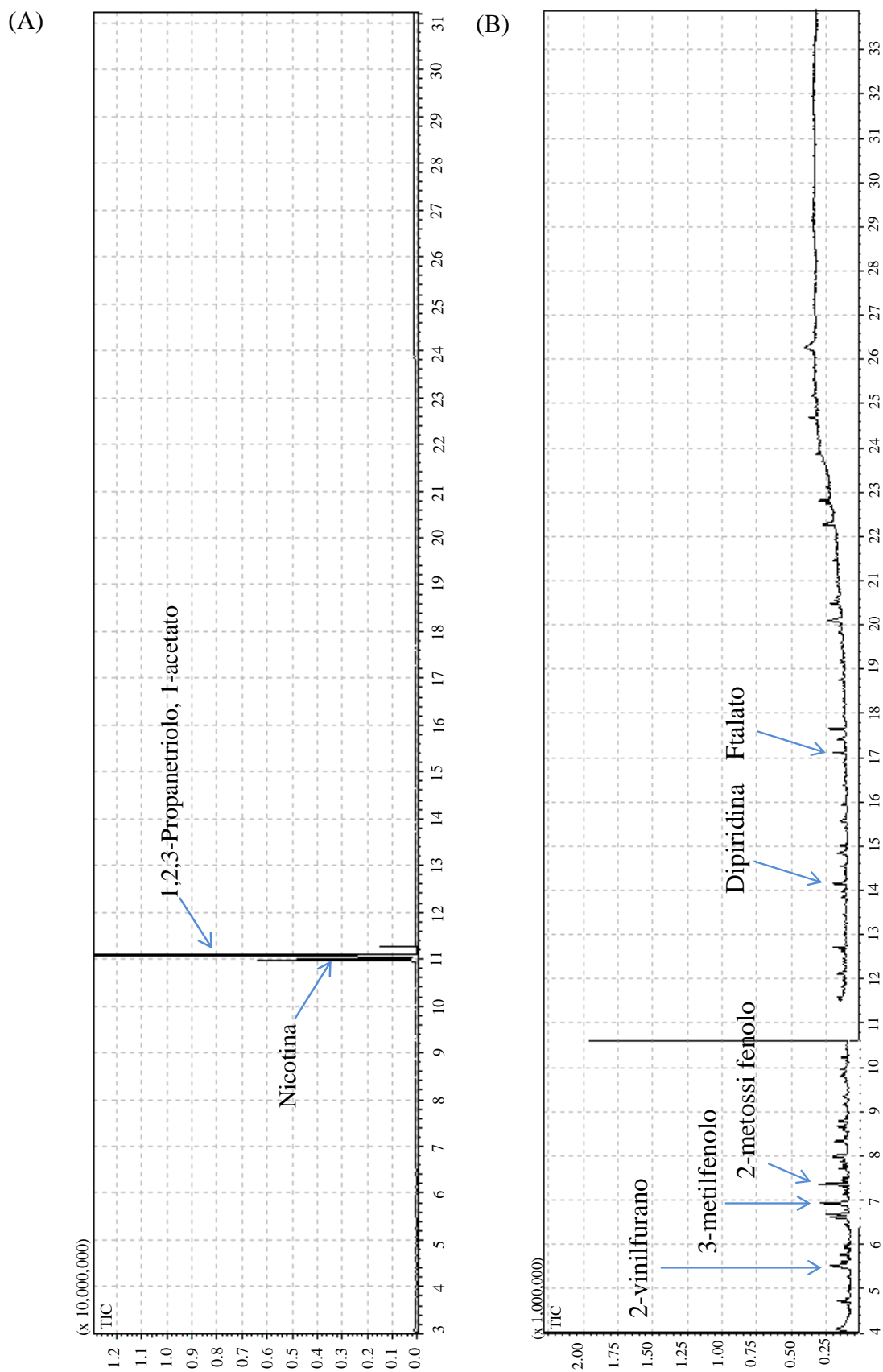


Figura 28: Cromatogramma della lisciviazione in discontinuo con acqua bidistillata (A) e cromatogramma di lisciviazione interrompendo la lettura al tr pari a 11 minuti (B).

Tabella 5: Risultati delle integrazioni dei picchi cromatografici per i composti riconosciuti tramite banca dati del software per l'estrazione in Soxhlet DCM : Esano.

Tempo di ritenzione [min]	% rispetto alla somma delle aree	Classe di Composti
6,9	0,80	3-metil fenolo
7,4	0,23	2-metossi fenolo
7,7	1,5	cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)
8,3	0,40	4-etil-fenolo
9,8	2,8	1,2,3-Propanetriolo, 1-acetato
15	5,0	Derivati terpeni
17	1,2	Ftalato
20	6,1	Tributyl acetylcitrato 1,2,3-Propanetricarbox
22	2,3	n-tetratetracontane
24	0,62	Derivati terpeni
25	21	Glycerol tricaprylate
27	23	Glycerol tricaprylate
30	12	Derivati terpeni

Tabella 6: Risultati delle integrazioni dei picchi cromatografici per i composti riconosciuti tramite banca dati del software per la prova di lisciviazione in batch.

Tempo di ritenzione [min]	% rispetto alla somma delle aree	Classe di Composti
5,5	5,8	2-vinilfurano
6,6	5,1	3-metilfenolo
6,9	7,7	3-metilfenolo
7,4	6,4	2-metossifenolo
7,4	2,1	derivati terpeni
7,9	1,1	derivati terpeni
8,3	3,2	etilfenolo
14	2,1	dipiridina
17	2,0	ftalato

Come si evince dai cromatogrammi, a parità di massa e volume trattati, l'estratto in Soxhlet con la miscela DCM-Esano presenta una somma delle aree totali maggiore rispetto a quelli dei lisciviati, indice di una maggiore estrazione delle specie più apolari che non si solubilizzano in acqua. Concludendo, dal test preliminare di estrazione con acqua bidistillata e con Diclorometano\Esano, complessivamente la Nicotina costituisce il composto organico con attività tossica e di gran lunga a maggior concentrazione. Per cui, focalizzando l'attenzione sui composti solubili in acqua, si è scelto di effettuare analisi quantitative sulla sola Nicotina.

4.1.3 Nicotina dai mozziconi

Per la determinazione quantitativa della Nicotina, a seguito dei risultati preliminari sopra riportati, si è deciso di utilizzare un diverso metodo estrattivo, con solvente polare adatto all'analisi in HPLC, più performante per valutazioni quantitative.

Si è quindi effettuata, per l'estrazione quantitativa della Nicotina dai mozziconi, un'estrazione in Soxhlet con Metanolo. Tale solvente infatti, oltre a essere polare e efficace nell'estrazione della Nicotina come riportato dalla letteratura, si può iniettare direttamente in HPLC in fase inversa semplificando le analisi dei lisciviati (32).

I risultati sono riportati in Tabella 7, il bianco è risultato inferiore rispetto al limite di quantificazione.

Da letteratura in un mozzicone permane una concentrazione variabile dai 3 ai 4,5 mg di Nicotina corrispondenti circa a 12-18 mg su grammo di mozzicone dal peso di circa 0,25 g. La media riportata in tabella è di 5,51 mg/g, inferiore del 54 % rispetto al limite inferiore riscontrato in letteratura (34).

Tabella 7: Concentrazioni di nicotina su grammo di mozzicone.

Prima estrazione 4 h	Conc. [mg/g]
Campione 1	5,7
Campione 2	5,1
Campione 3	5,7
MEDIA	5,5
DEV.STD	0,4
RSD %	6

4.2 TEST DI LISCIVIAZIONE

Al fine di valutare la mobilità in acqua bidistillata del carico dei contaminanti presi in esame, sono stati applicati 2 test di lisciviazione. Il primo è un test in batch in cui il campione è messo in contatto con il lisciviante e agitato per 24 ore, da esso si possono ottenere informazioni sul rilascio di contaminanti in condizioni di equilibrio tra le fasi. Il secondo è un test in colonna, dove si è cercato di simulare una condizione di non equilibrio, in cui l'acqua percola in modo continuo attraverso il solido.

4.2.1 Lisciviazione in discontinuo L/S 25

Questa prova in batch è stata effettuata per avere alcune utili informazioni sul grado di mobilità dei contaminanti considerati.

Per quanto riguarda il rilascio dei metalli, come si evince dalla Tabella 8, i risultati delle analisi mostrano una riproducibilità scarsa per Piombo, Cadmio e Cromo si ipotizza a causa della scarsa omogeneità dei mozziconi tagliati rispetto a quella dei macinati. I risultati più contrastanti riguardano invece il Cd, per cui non si è riusciti a dare un'indicazione riguardo alla percentuale lisciviata a causa della variabilità dei risultati troppo elevata (RSD 123 %). Per quanto riguarda l'As le concentrazioni dei lisciviati risultano inferiori rispetto al limite di quantificazione probabilmente per via del tempo di contatto troppo breve per la prova in discontinuo. Per gli altri metalli invece si nota un rilascio rispetto ai digeriti al microonde, pari circa al 9 % per il Cu, 5 % per il Pb, 2 % per il Cr, 55 % per lo Zn e 38 % per il Ni.

Tabella 8: Concentrazioni metalli su grammo di mozziconi lisciviati in discontinuo e valori di riferimento rispetto alle quantità dai mozziconi.

Tabella riassuntiva L/S 25	Conc [µg/g]	Rif [µg/g]	RSD%	Contaminazione bianco % rispetto alla massa	% Rilascio
Cu	1,04	12	5	< 0,01	9
Pb	0,07	1,4	33	< 0,03	5
As	/	0,9	/	< 0,03	0
Zn	7,7	14	8	< 0,5	55
Ni	0,33	0,9	6	< 0,03	38
Cd	2	0,39	123	2,43	/
Cr	0,06	3,2	16	< 0,03	2

Per quanto riguarda il rilascio della Nicotina dalla Tabella 9 si evince che la concentrazione dei lisciviati (9,50 mg/g) risulta superiore a quella dei mozziconi (5,51 mg/g) del 72 %. Tale risultato non atteso, escludendo fenomeni di contaminazione poco probabili, potrebbe derivare da problemi di stoccaggio del campione che possono aver causato la perdita di analita previa analisi a causa di fenomeni di tipo degradativo della Nicotina (infatti il test di lisciviazione batch, per problemi di messa a punto del metodo, è stato effettuato mesi prima rispetto ai test di lisciviazione in continuo tramite colonna e alla determinazione quantitativa dai mozziconi estratti con Soxhlet).

Tabella 9: Concentrazione Nicotina su grammo di mozziconi lisciviata per un giorno.

<i>/</i>	C [mg/g]
Campione 1	9,7
Campione 2	10
Campione 3	8,7
Media	9,5
Dev std	0,7
RSD %	8

4.2.2 Lisciviazione in continuo

Il test di percolazione in colonna è un test complesso che richiede lunghi tempi di esecuzione, dato che è strutturato per valutare nel tempo come si modifica la mobilità dei contaminanti. Inoltre richiede l'uso di grandi volumi di campione. Sebbene il volume di campione fornito fosse elevato, in relazione a normali analisi di caratterizzazione, al fine di realizzare test di leaching si è dimostrato insufficiente per effettuare più prove in parallelo. Per tale motivo sono stati effettuati solo due test.

Il primo test serviva per valutare se vi fossero alcune criticità. Infatti i test in colonna sono stati sviluppati per materiale granulare come rifiuti solidi o sedimenti, mentre la densità e la composizione delle cicche di sigarette si discosta molto dai valori tipicamente riscontrati per tali matrici.

Nella prima sperimentazione si è infatti riscontrato un problema causato dai collanti che hanno occluso il filtro utilizzato in testa alla colonna e per tali ragioni, questo test è stato quindi abortito, anche se i risultati ottenuti dall'analisi degli eluati sono stati utilizzati per meglio impostare un nuovo test. Il numero di frazioni raccolte è stato scelto in base al raggiungimento del plateau delle curve cumulative che indica il massimo rilascio di analita.

Come si può notare nelle prime frazioni del primo test si riscontra uno scarso rilascio, questo è da imputare al non raggiungimento di un equilibrio nella colonna tra acqua immessa e cicche di sigarette. Quindi prima dell'inizio del secondo test si è fatta ricircolare l'acqua nella colonna dalla coda fino alla testa, tuttavia non è stato comunque raggiunto l'equilibrio del sistema (Figura 29).

Di seguito vengono mostrate le curve cumulative del rilascio di contaminanti (Nicotina e metalli) durante il secondo test di lisciviazione rispetto il volume di eluente. Il volume dell'eluente, per normalizzare le curve, è espresso come rapporto tra massa di campione e volume dell'eluente. I bianchi riscontrati sono risultati tutti al di sotto del limite di quantificazione, ma sono riportati nelle curve cumulative sottostanti come "bianco".

Come si nota da Figura 30, per via della elevata solubilità della Nicotina in acqua bidistillata, l'estrazione durante il test è quantitativa. Un rapporto liquido:solido di circa 25 è il valore a cui si raggiunge il rilascio totale della Nicotina. In pratica per un mozzicone di sigarette che pesa in media circa 0,25 g, bastano circa 6,3 mL di acqua per estrarre tutta la Nicotina presente.

Per quanto riguarda i metalli, l'estrazione non è mai quantitativa con valori della frazione lisciviabile in acqua bidistillata per il Rame (Figura 31) pari al 19 % rispetto alla quantità totale ricavata dalla somma della concentrazione dal lisciviato più quella dai mozziconi residui recuperati dopo tale test; per il Piombo circa il 14 % (Figura 32); per il Cromo circa il 7 % (Figura 33); per l'Arsenico circa il 58 % (Figura 34); per lo Zinco circa il 46 % (Figura 35); per il Nichel circa il 38 % (Figura 36) e infine per il Cadmio circa il 5 % (Figura 37). Come si evince dai grafici delle curve cumulative, dopo un rapporto L/S di circa 10 o 15 si raggiunge il plateau per la maggior parte dei metalli e pertanto si raggiunge la massima quantità lisciviabile in condizioni d'equilibrio.

I risultati del secondo test in colonna sono riassunti negli istogrammi in Figura 39. Dal confronto dei risultati del test di lisciviazione con quelli della determinazione degli analiti nei mozziconi digeriti per i metalli ed estratti in metanolo per la Nicotina (Figura 40), si può notare come vi sia un riscontro nella concentrazione totale solo nei casi della Nicotina, del Rame e del

Cadmio; mentre si riscontrano incongruenze per i restanti metalli che dovranno essere meglio investigate.

Dalle analisi del carbonio organico totale invece si evidenzia un carico di specie organiche totali ben superiore a quello della sola Nicotina. Il TOC è pari a 78,9 mg/g e la curva cumulativa è mostrata in Figura 38. Di questi 5,74 mg/g sono di Nicotina, la cui componente carbonica è pari circa a 4,65 mg/g (pari circa al 6 % rispetto al TOC).

Per quanto riguarda i metalli, da letteratura viene riportato uno studio di lisciviazione utilizzando acqua piovana sintetica (di forza ionica $0,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L e pH 5,2 aggiungendo in 1 L 4.07 g di NaNO₃, 3.24 g di NaCl, 0.35 g di KCl, 1.65 g CaCl₂·2H₂O, 2.98 g di MgSO₄·7H₂O e 3.41 g (NH₄)₂SO₄) dove le concentrazioni sono state normalizzate rispetto ai grammi del carbonio organico totale. Al fine di effettuare un confronto è stato deciso di effettuare la stessa standardizzazione con i risultati del test di lisciviazione in colonna (Tabella 10). Tuttavia i tempi di contatto dei due test non sono gli stessi in quanto il test da letteratura sfrutta un'agitazione passiva dalla durata di 7 giorni, mentre il test in colonna sfrutta un flusso di 13 mL/h e la prova è stata fatta durare dai 7 ai 14 giorni in base al raggiungimento del plateau della curva cumulativa per lo specifico analita (12); inoltre è necessario ribadire che la concentrazione di metalli presenta una variabilità aleatoria in base ai campioni di diversa marca e tipologia. Nonostante tali fattori i dati inerenti la lisciviazione ottenuti in laboratorio risultano in linea con quelli da letteratura.

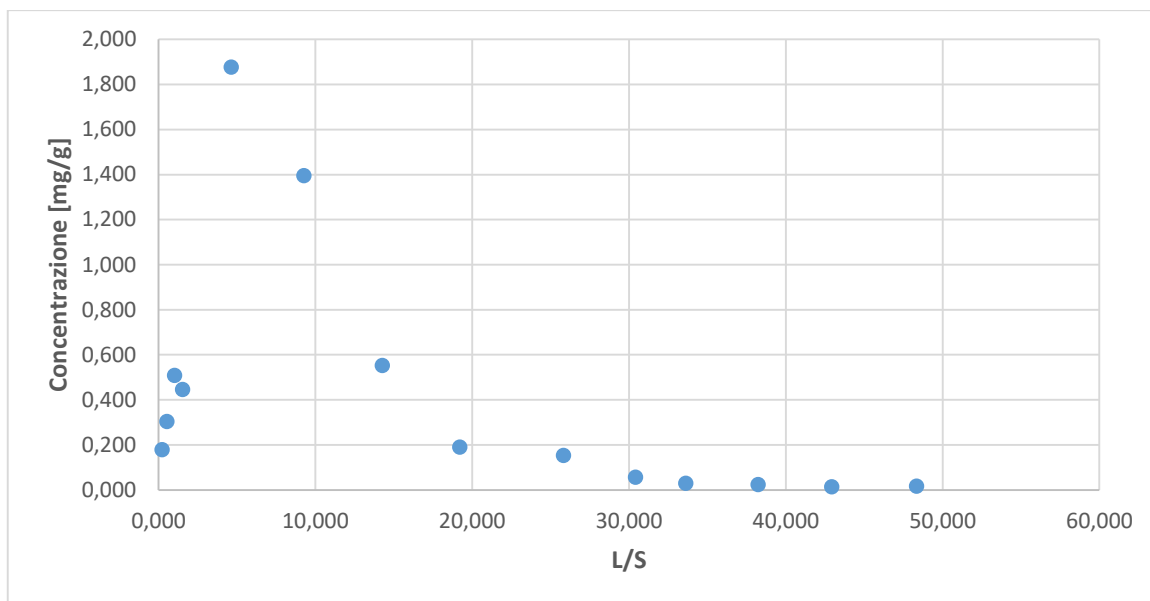


Figura 29: Grafico concentrazione vs L/S della Nicotina lisciviata dal secondo test di lisciviazione in continuo, stesso andamento riscontrato anche per le curve degli altri analiti.

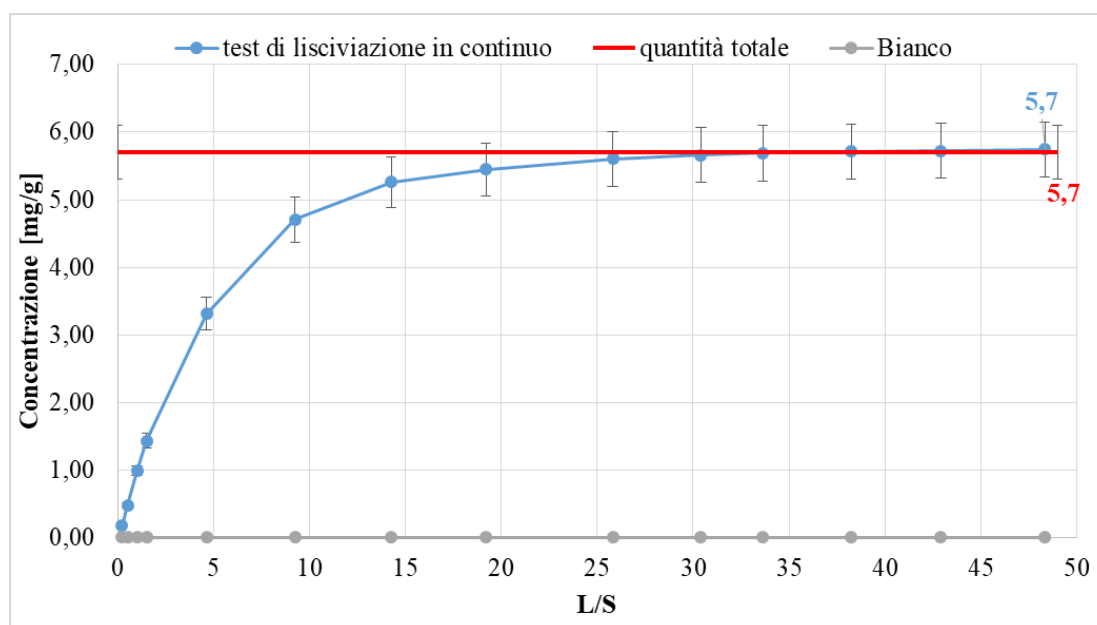


Figura 30: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per la nicotina.

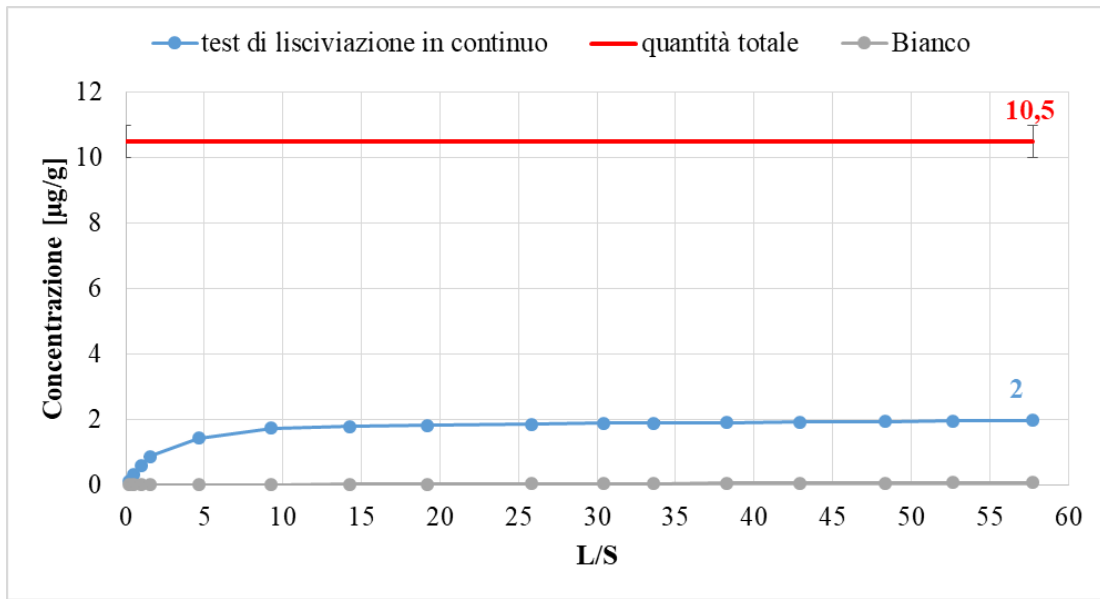


Figura 31: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Cu.

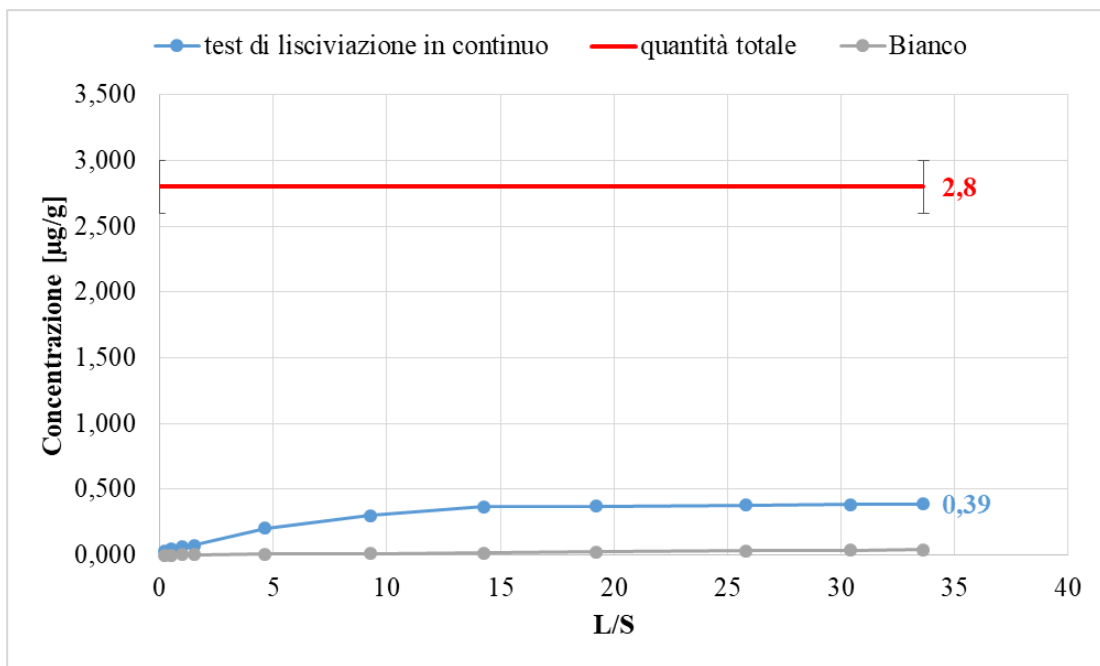


Figura 32: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Pb.

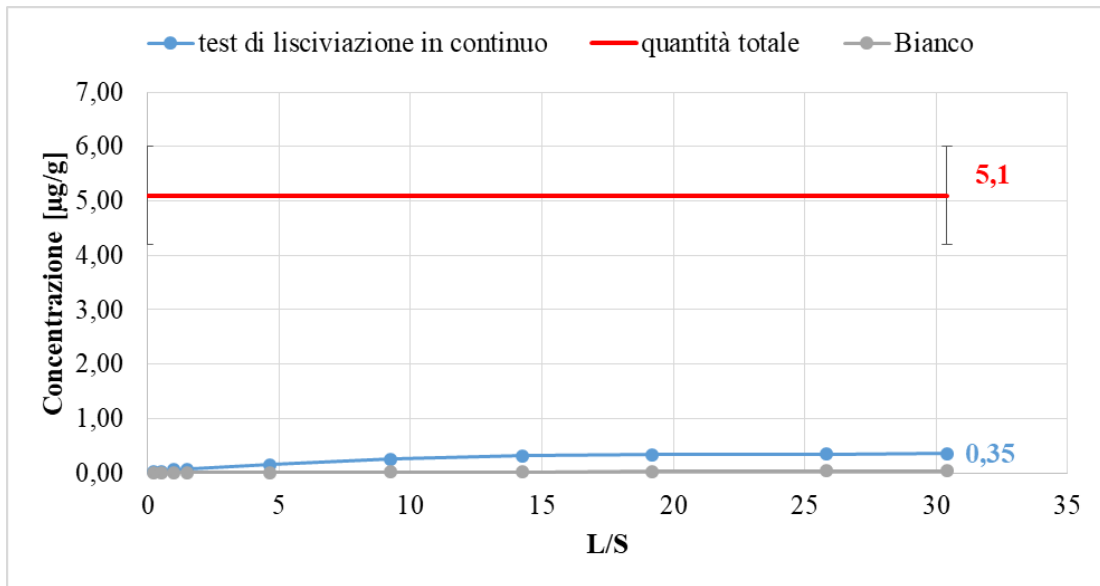


Figura 33: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Cr.

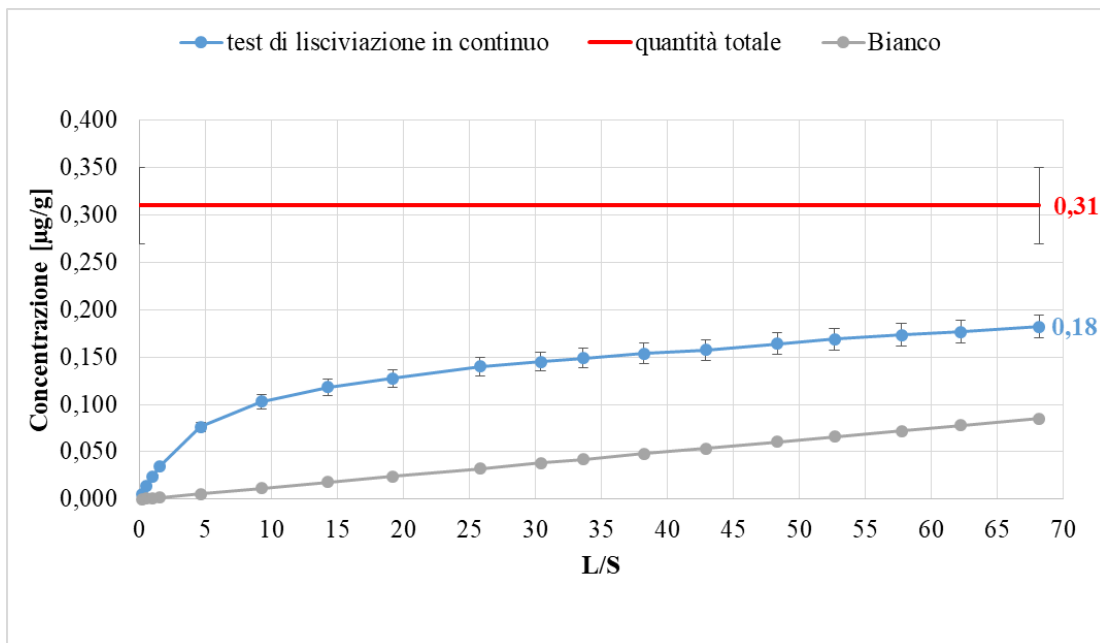


Figura 34: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il As.

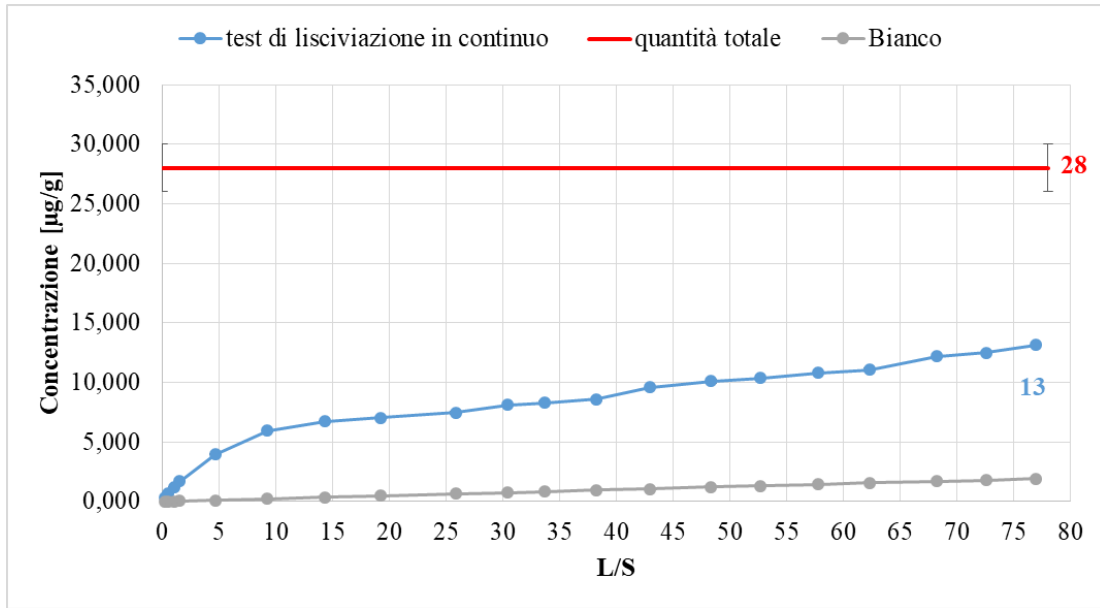


Figura 35: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per lo Zn.

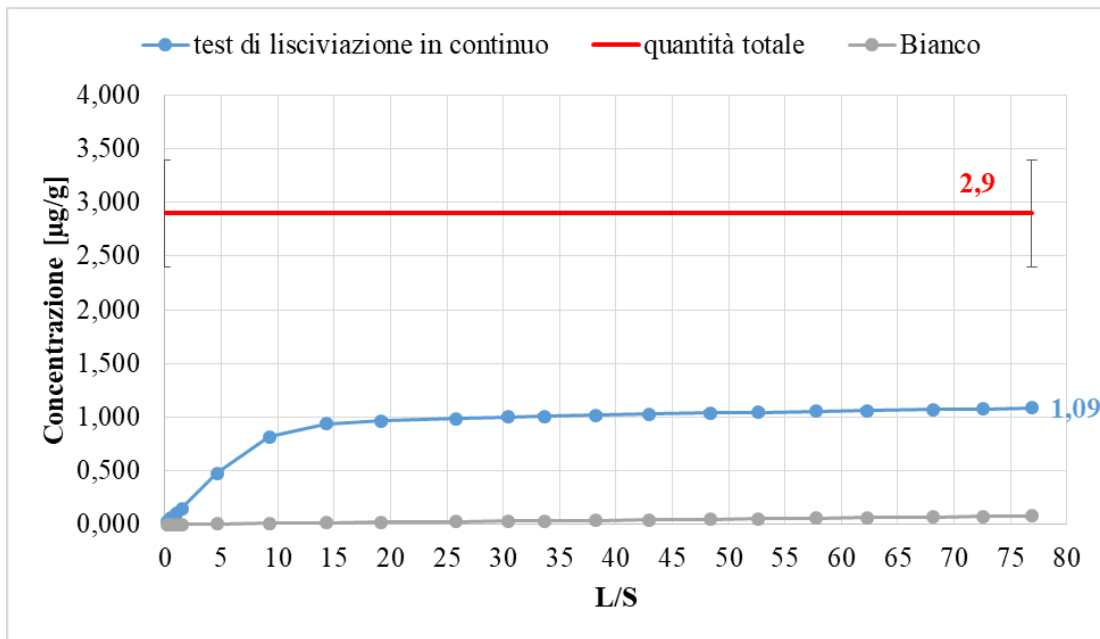


Figura 36: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Ni.

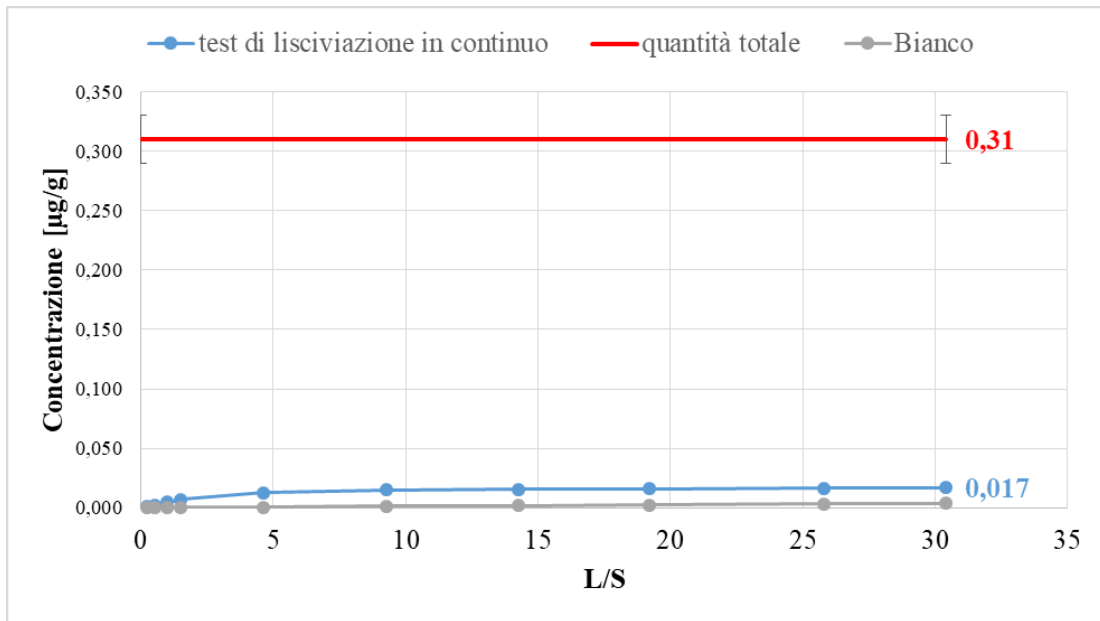


Figura 37: Curva cumulativa del test in colonna in confronto con la quantità totale per il Cd.

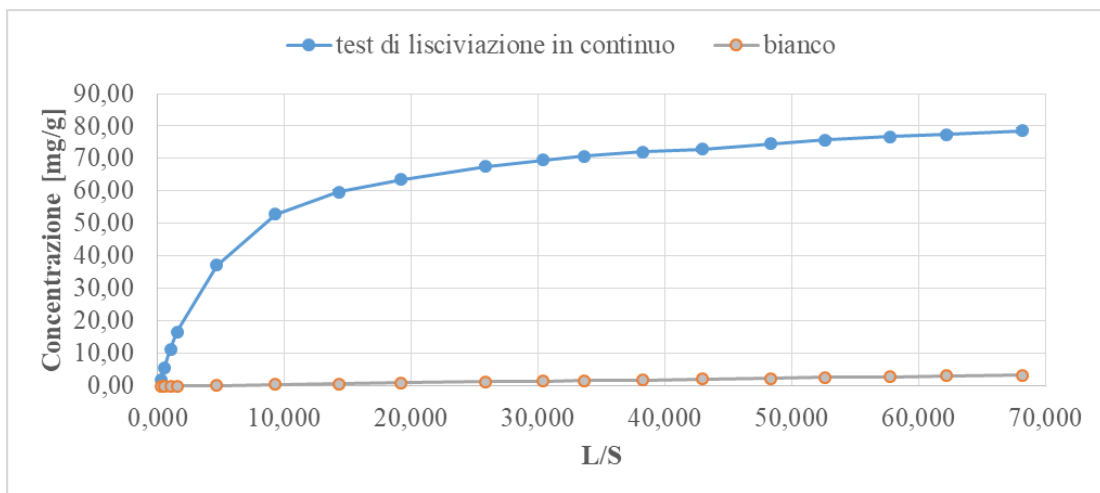


Figura 38: Curva cumulativa del test in colonna TOC.

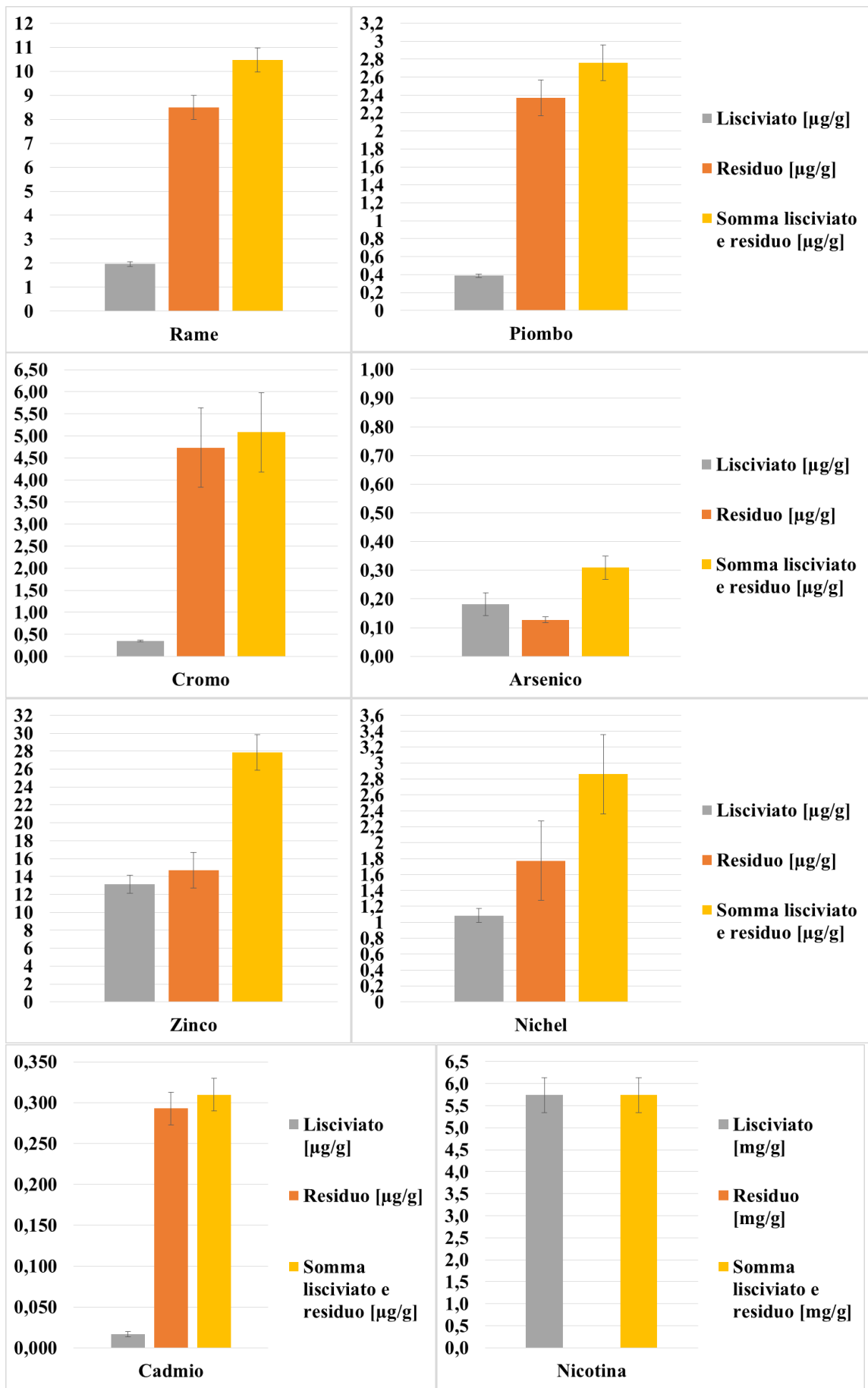


Figura 39: Risultati della prova di lisciviazione in colonna.

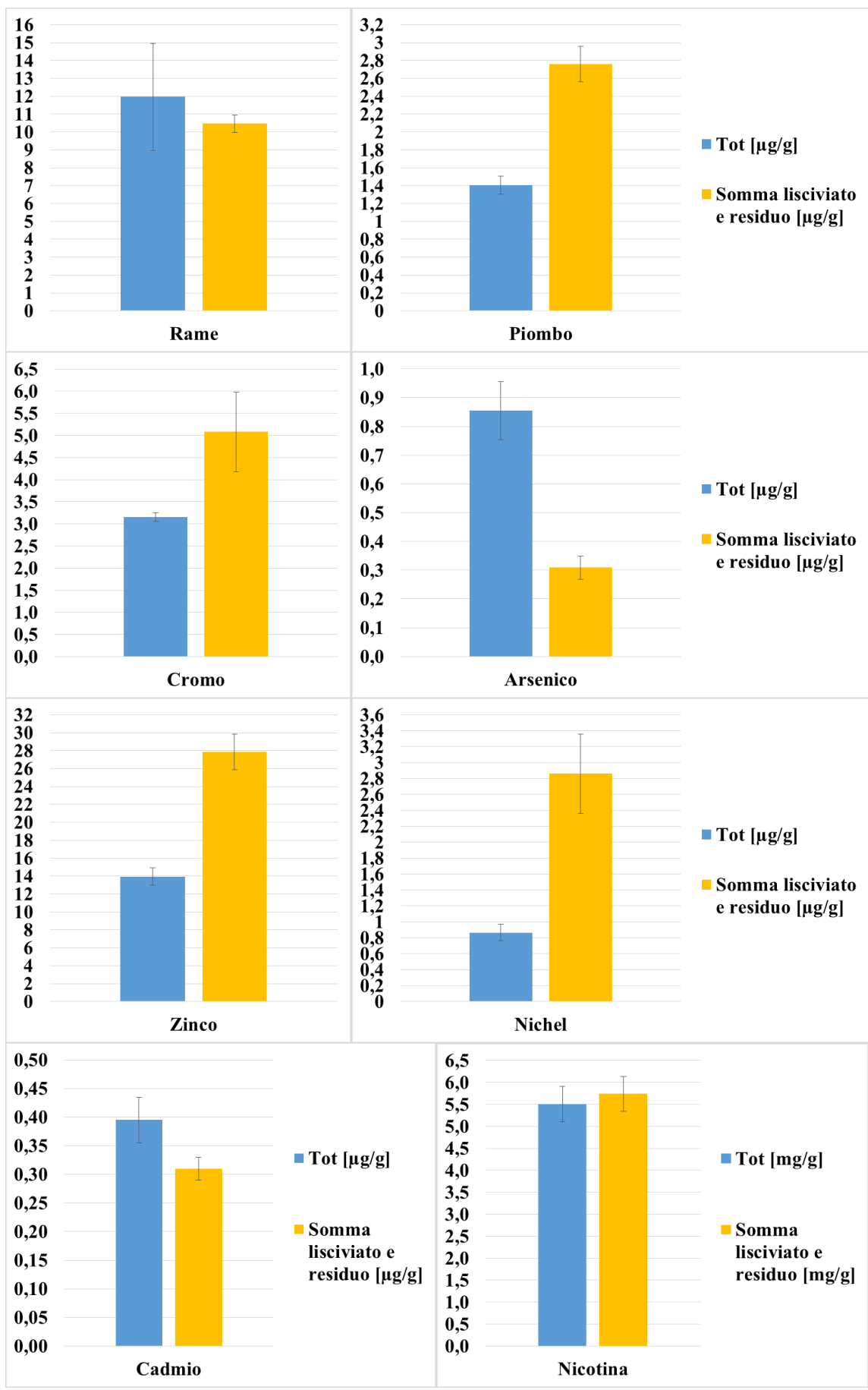


Figura 40: Confronto risultati dalle estrazioni totali con il totale dal test di leaching.

Tabella 10: Concentrazioni dei metalli dai lisciviati del secondo test di lisciviazione in colonna standardizzate secondo il valore di TOC e i corrispettivi valori da letteratura (11).

	Cu	Pb	Cr	As	Zn	Ni	Cd
Concentrazione lisciviato [$\mu\text{g/g}$]	2,0	0,39	0,35	0,18	13	1,09	0,017
TOC [mg/g]	79	79	79	79	79	79	79
Concentrazione lisciviato [$\mu\text{g/g(TOC)}$]	25	5	4	2	167	14	0,21
Riferimento bibliografico [$\mu\text{g/g(TOC)}$]	10	1	5	0,35	100	8	0,5

Dato che non vi sono molti parametri di confronto per valutare la pericolosità dei rifiuti costituiti dai mozziconi di sigarette, si è proceduto ad alcune valutazioni comparative con la normativa sull'ammissibilità dei rifiuti in discarica (D.M. 27/10/2010) (Tabella 11). Tale norma fa riferimento alla concentrazione di contaminanti nell'eluato di un test di cessione effettuato in discontinuo con rapporto L:S 10:1 e tempo di contatto 24 ore (norma UNI 10802). Dal confronto dei dati tabulati nel decreto e dei dati estrapolati dalle curve di rilascio di questo studio, i mozziconi si comportano per quanto concerne i metalli, come rifiuti inerti e non pericolosi ammissibili in discarica (Tabella 12). Per quanto riguarda la Nicotina invece, non sono menzionati in questa norma valori di concentrazione limite per tale analita, ma si possono effettuare dei confronti con altre specie organiche (35). Ad esempio il limite accettabile in discarica per rifiuti inerti per il Fenolo è pari a 0,1 mg/L di concentrazione. Tale specie presenta una tossicità acuta espressa come LD50 per i ratti per via orale pari a 340 mg/kg e per contatto dermico pari a 660 mg/kg (36); la Nicotina invece presenta una LD50 per i ratti per via orale pari a 50 mg/kg e per contatto dermico pari a 140 mg/kg (37). Il test condotto in laboratorio mostra una concentrazione di 509 mg/L per le frazioni recuperate dopo L/S pari 10. E' chiaro che il carico tossicologico della Nicotina è estremamente elevato. Altro confronto per la Nicotina è stato fatto secondo il Decreto Lgs 152/2006 che definisce la concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti. Per la tossicità analoga è stato preso come confronto il valore limite del Fenolo per i siti verde pubblico, privato e residenziale pari a 1 mg/kg di terreno. La concentrazione totale di Nicotina riscontrata sia nell'estrazione tramite Metanolo che dal test di lisciviazione in colonna è pari a circa 6 mg/g di mozzicone. Pertanto un solo grammo di mozzicone (circa 4 mozziconi) inquinerebbe in totale 6 kg di terreno considerando il limite del Fenolo (38).

Tabella 11: Valori limite degli eluati raccolti dopo un rapporto L/S 10 secondo D.M. 27/10/2010 (35).

Specie chimica	Rifiuti inerti [mg/L]	Rifiuti non pericolosi [mg/L]	Rifiuti pericolosi [mg/L]
As	0,05	0,2	2,5
Cd	0,004	0,1	0,5
Cr	0,05	1	7
Cu	0,2	5	10
Ni	0,04	1	4
Pb	0,05	1	5
Zn	0,4	5	20
Fenolo	0,1	/	/

Tabella 12: Valori di concentrazione effettiva riscontrata dopo un rapporto L/S = 10 dal secondo test di lisciviazione.

Specie Chimica	Concentrazione [mg/L]	Definizione UNI 10802
As	0,01	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Cd	0,002	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Cr	0,03	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Cu	0,2	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Ni	0,09	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Pb	0,03	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Zn	0,6	Rifiuto non pericoloso o inerte ammissibile in discarica
Nicotina	509	/

5 CONCLUSIONI

In primo luogo il lavoro svolto è servito per mettere a punto presso il laboratorio le procedure di estrazione ed analisi di metalli e Nicotina dai mozziconi di sigarette.

Dallo studio del carico presente nei mozziconi e dalla solubilità dei contaminanti analizzati, la specie chimica che desta più preoccupazione è la Nicotina, in quanto è uno dei costituenti organici presenti in maggior quantità nei mozziconi. Inoltre la Nicotina, oltre ad avere altissime concentrazioni, presenta un rilascio per lisciviazione in acqua quantitativo.

Nei mozziconi, oltre alla Nicotina, sono comunque state riscontrate altre classi di composti organici quali Terpeni derivati dalla pianta di tabacco e composti aromatici quali Fenoli; di queste specie sono maggiormente presenti negli eluati acquosi quelle più polari e nello specifico i Fenoli.

Per quanto riguarda i metalli invece, le quantità presenti nei mozziconi sono nell'ordine dei ng/g. I metalli più abbondanti analizzati a seguito della digestione diretta dei mozziconi sono Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, As e Cd in ordine decrescente. Dal confronto delle quantità dei lisciviati con quelle nei mozziconi residui nel test di lisciviazione si nota come nel caso dei metalli la mobilità sia solo parziale e varia da un analita all'altro: 19 % per Cu, 14 % per Pb, 7 % per Cr, 58 % per As, 46 % per Zn, 38 % per il Ni e 5 % per il Cd.

Lo studio ha messo in luce anche delle incongruenze tra i risultati dei test in colonna e alcuni dati di concentrazione totale dei metalli. Tali differenze in termini di carico complessivo di contaminante ottenute attraverso due approcci analitici diversi dovrà essere oggetto di verifiche.

Sebbene in conclusione i mozziconi di sigarette possano essere paragonati a rifiuti inerti per quanto concerne il carico di metalli, diverso è il discorso se si prende in considerazione la Nicotina, che con il suo elevato carico tossicologico risulta problematica da un punto di vista ambientale. Infine, considerando che oltre alla Nicotina è rilasciato in acqua un carico organico rilevante, sarà importante in futuro valutare meglio la composizione di questa frazione per identificare composti organici aggiuntivi con carico tossicologico rilevante da affiancare al solo studio della Nicotina

6 BIBLIOGRAFIA

1. **Doxa ISS.** *Il fumo in Italia.* 2016.
2. **Carminé Ciro Lombardi, Giuliana Di Cicco, Vincenzo Zagà.** *Impatto Ambientale delle Cicche di Sigarette.* 2010. p. 59-69.
3. **Ting Ren, Xi Chen, Yao Ge, Lijiao Zhao, Rugang Zhong.** *Determination of heavy metals in cigarettes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry.* 2017.
4. **Carminé Ciro Lombardi, Giuliana Di Cicco, Vincenzo Zagà.** *Impatto ambientale delle cicche di sigaretta.* 2010.
5. **Fabrizio Passarini.** *Appunti e Materiale didattico del Corso 66181 - Tecnologie e Certificazione Ambientale M.* Bologna : s.n., A. A. 2017/2018.
6. **ROTH.** *Schede dati di sicurezza.* 13/06/2016. modificato con 2015/830/UE.
7. **Carminé Ciro Lombardi, Giuliana Di Cicco, Vincenzo Zagà.** *Le cicche di sigarette, un rifiuto tossico dimenticato.* 2009. p. 27-36.
8. **UNEP-MAP.** *Marine Litter Assessment in the Mediterranean.* Atene, Grecia : s.n., 2015.
9. **Legambiente, ENEA.** *Rifiuti galleggianti. Il monitoraggio di Goletta Verde.* Rimini : s.n., 11/11/2016.
10. **Carminé Ciro Lombardi, Giacomo Mangiaracina.** *Cicche di sigaretta: impatto ambientale e corretta gestione.* Roma, Italia : ANP, 2013.
11. **Dr Peter Hollman.** *Microplastiche e nanoplastiche negli alimenti: una questione emergente.* s.l. : EFSA - European Food Safety Authority.
12. **Quentin Chevalier, Hind El Hadri, Patrice Petitjean, Martine Bouhnik-Le Coz, Stéphanie Reynaud, Bruno Grassl, Julien Gigault.** *Nano-litter from cigarette butts: Environmental implications and urgent consideration.* 2017.
13. **Cestino rifiuti con posacenere incorporato.** Pesaro : s.n., 2017.
14. **Proposta di legge n°383.** 28/07/2010.

15. Jun Zhao, Ningsheng Zhang, Chengtun Qu, Xinmin Wu, Juantao Zhang, Xiang Zhang. *Cigarette Butts and their Application in Corrosion Inhibition for N80 Steel at 90° in a Hydrochloric Acid Solution*. 2010.
16. CANCER, WORLD HEALTH ORGANIZATION INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON. *Tobacco Smoke and Involuntary Smoking (Vol. 83)*. Lyon : s.n., 2004.
17. https://it.wikipedia.org/wiki/Nicotiana_tabacum.
18. <http://www.farmacia-consulenza-fumatori.ch/it/pagina-iniziale/dati-sul-fumo/composizione-e-additivi/nicotina.html>.
19. Stefano Zacchini. *Appunti e materiale didattico del Corso 6194 - Chimica Inorganica Superiore M*. Bologna : s.n., A. A. 2017/2018.
20. Istituto Superiore di Sanità. <https://www.issalute.it/index.php>.
21. Sara Coluccia. *Cromo esavalente nelle acque di consumo destinate al consumo umano*. Omegna (Piemonte) : s.n., 18/12/2017.
22. <https://www.chimicamo.org/chimica-generale/reazioni-del-cromo-iii.html>.
23. Flore Rebischung, Laure Chabot, Hugues Biaudet, Pascal Pandard. *Cigarette butts: A small but hazardous waste, according to European regulation*. Verneuil-en-Halatte : s.n., 24/09/2018.
24. *DECRETO LEGISLATIVO n.6*. 12 gennaio 2016.
25. *Disposizioni ordinamentali in materia di pubblica amministrazione*. Legge 16 gennaio 2003 n.3.
26. *Legge n.221*. s.l. : Gazzetta Ufficiale, 28/12/2015.
27. *Cass. sezione penale, sentenza n. 16459*. s.l. : Corte di Cassazione, 11 aprile 2013.
28. *Codice della strada. Art.15*. 29/07/2010.
29. *Ethos Easy Manuale Operativo MA174-ITA*.
30. BUCHI. *Istruzioni per l'uso Sistema di estrazione B-911*.

31. Veronika Shevchenko. *Characterization of chemical compounds in cigarette filters leachates*. 2012.
32. Jessica L. Murray. *Nicotine and what else?: HPLC elution optimization for the analysis of alkaloids found in electronic cigarettes*. s.l. : Honor Theses, 2014.
33. Drafts British Standards BS EN 14405. *Characterisation of waste leaching behavior test – Up – flow percolation test*. 12/04/2002. Vol. 6.
34. ARPAT. <http://www.arpat.toscana.it/notizie/notizie-brevi/2014/l2019inquinamento-sottovalutato-dei-mozziconi-di-sigaretta>.
35. *Norma italiana UNI 10802*. Milano : s.n., 2004.
36. Phenol, INEOS. *Scheda di dati di sicurezza - Fenolo, sintetico*. 08/03/2018.
37. FAGRON. *Scheda di dati di sicurezza - Nicotina*. 06/05/2012.
38. 152/2006, D. Lgs. *Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti* . 2006.