

CAPITOLO 5

LA DISCARICA PER RSU DI LEGOLI, COMUNE DI PECCIOLI (PI)

In questo capitolo viene descritto l'impianto di smaltimento per rifiuti solidi urbani scelto come fonte emissiva per la valutazione dell'impatto olfattivo (*Capitolo 6*). La discarica, situata a Legoli, Comune di Peccioli (Pi) e gestita dalla Società "Belvedere" S.p.A., è uno dei rari esempi di smaltimento "sostenibile" dei rifiuti, condotto nel pieno rispetto dell'ambiente e della popolazione locale, ed in linea con i principi di recupero e valorizzazione delle risorse.

5.1 SMALTIMENTO IN DISCARICA DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI

Il Decreto Legislativo n. 22 del 5 Febbraio 1997 ("Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio") adotta la strategia di gestione dei rifiuti sviluppata a livello comunitario, introducendo un ordine gerarchico, secondo cui la prevenzione (che rappresenta l'assoluta priorità) è seguita dal recupero ed infine dallo smaltimento dei rifiuti, in condizioni di sicurezza. In questo contesto la discarica, attualmente la pratica più diffusa per lo smaltimento degli RSU, verrebbe a rappresentare la fase residuale dell'intero processo di gestione, alla quale sarebbero destinati solamente i rifiuti non più suscettibili di essere riciclati o trattati, nelle condizioni tecniche ed economiche del momento.

Il sistema integrato di gestione dei rifiuti, in linea con le disposizioni della Normativa Europea e del DL 22/'97, deve essere attuato in base ai seguenti principi:

- il *recupero* e la *valorizzazione* degli scarti sotto forma di materia devono essere prioritari; fondamentale importanza assume quindi la raccolta differenziata, in quanto genera flussi con la massima qualificazione merceologica; concorrono alla diminuzione del flusso complessivo di rifiuti da avviare allo smaltimento finale altre forme di recupero di materia a valle della raccolta differenziata, attuate attraverso sistemi più o meno spinti di selezione;
- altrettanto importante come sistema per recuperare ancora risorse dal rifiuto e per minimizzare il ricorso alla discarica è la *valorizzazione energetica* della frazione secca dotata di un buon potere calorifico; tale opzione risulta comunque secondaria rispetto al recupero di materia e va attuata solo per i rifiuti per i quali non è tecnicamente o economicamente sostenibile una qualsiasi forma di riciclaggio.

Il ricorso alla discarica risulterebbe così notevolmente ridotto, non avendo essa alcuna funzione di valorizzazione delle risorse, e comportando un rischio per l'ambiente, anche in considerazione del contributo elevato in termini di emissioni di composti metanigeni e di gas serra, oltre che di

numerosi composti a basse concentrazioni, molti dei quali responsabili degli odori molesti originati da questo tipo di impianti.

Nel 2000, in Italia, sono stati avviati in impianti di discarica circa *22 milioni di tonnellate di rifiuti urbani*, compresi gli scarti degli impianti di selezione. Il totale degli impianti operativi è pari a 657, con differenze marcate al livello delle diverse aree geografiche: Il Sud con 456 impianti registra un primato negativo, sebbene il numero di discariche sia sensibilmente diminuito rispetto al 1999 (-115); segue il Nord con 133 impianti ed il Centro con 68. Riguardo alle quantità smaltite l'APAT fornisce i seguenti dati: 8,4 milioni di tonnellate al Nord, 4,7 milioni di tonnellate al Centro e 8,8 milioni di tonnellate al Sud (*Tabella 5.1*) [71].

Tabella 5.1: Discariche di rifiuti urbani per macroarea geografica; anno 2000

	N° impianti	Quantità smaltita (t/a)
Nord	133	8.375.918,80
Centro	68	4.707.612,30
Sud	456	8.833.887,54
Italia	657	21.917.418,64

5.2 IL SITO DI LEGOLI

5.2.1 BREVE STORIA

I primi conferimenti di rifiuti nell'area sono iniziati a fine 1979, con la chiusura della discarica di San Sebastiano (Peccioli). Fino al 1988, la discarica è stata gestita come discarica non controllata ed i rifiuti erano conferiti dal servizio di nettezza urbana del Comune di Peccioli. Nel 1988 sono stati fatti i primi lavori di sistemazione del corpo della discarica, tra cui la disposizione di una diga in argilla per il contenimento del percolato, e un pozzo per la captazione dello stesso (Legoli 1). Dal 1988 è iniziato il conferimento dai comuni di Palaia, Terricciola, Capannoli, Lari e Ponsacco, oltre a Peccioli.

Nel 1990, con l'inizio del conferimento dei rifiuti da parte delle province di Firenze, Lucca, Massa e Pistoia, il flusso di rifiuti è aumentato e sono stati necessari quindi lavori di ampliamento e sistemazione.

Nel 1993 è stato presentato il progetto di ampliamento della discarica che è stato portato a compimento nel 1995 (Legoli 2). L'attuazione del progetto di ampliamento ha dato origine a numerose e sostanziali modifiche, tra cui innanzitutto il metodo di conferimento dei rifiuti stessi: essi sono prodotti fuori bacino (provenienti da Firenze e Prato) e vengono conferiti pressati in balle dal 1995.

Sono state costruite quindi le seguenti strutture:

- una *piattaforma con scivolo* per il conferimento dei rifiuti in balle pressate;
- una diga di cemento armato alla quota inferiore della discarica per il contenimento del fronte dei rifiuti;
- il *piazzale* a valle della discarica;
- il sistema di raccolta del *percolato* (rete di drenaggio, pozzi, cisterna);
- il sistema di raccolta del *biogas* e la centrale per la produzione di energia elettrica.

La captazione del biogas ha avuto inizio nel 1990. Il biogas raccolto veniva bruciato in una torcia, situata a metà quota, che è stata poi rimossa al momento dell'installazione dell'impianto di *cogenerazione*. Quest'ultimo è stato inaugurato nel novembre 1995 ed è entrato in funzione nel 1996. La produzione di energia elettrica è iniziata nel febbraio 1997 a causa della necessità di ottimizzare l'impianto di captazione.

Nel 1999 è stato avviato il sistema di *teleriscaldamento* che, attraverso uno scambiatore di calore, utilizza il sistema di raffreddamento del motore del gruppo di cogenerazione per alimentare la rete di distribuzione di acqua calda nella vicina frazione di Legoli.

L'attuale impianto per la raccolta del percolato (pozzo più vasca di raccolta nel piazzale a valle della discarica) è stato costruito nel 1995. L'esercizio della discarica è autorizzato fino al riempimento del ventesimo strato a quota 210 m dal livello del mare.

Sono previsti, per il 2005, ulteriori lavori di ampliamento del sito, in un progetto che dovrebbe portare anche al potenziamento dell'impianto di cogenerazione ed alla realizzazione di un impianto per la depurazione del percolato ed il riutilizzo delle acque per scopo industriale. Attualmente, per prevenire le emissioni maleodoranti, la strategia adottata è semplicemente quella di tener conto delle condizioni meteorologiche nella programmazione del ciclo operativo della discarica, in modo da limitare l'impatto delle fasi di lavoro in cui c'è maggiore emissione di odori, ovvero gli scavi nel corpo della discarica per il posizionamento delle tubazioni e dei drenaggi. Nell'inverno 2004 inoltre, con questo lavoro di tesi, è stata avviata un'attività di monitoraggio anche per le emissioni odorigene, mediante sia analisi olfattometriche che il rilevamento chimico di composti traccianti (indicatori della presenza del biogas) ed inoltre è in studio la possibilità di adottare sistemi specifici per l'abbattimento dei cattivi odori [72].

Per quanto riguarda *l'aspetto gestionale*, dal 1979 al 1990, la discarica è stata gestita direttamente dal Servizio Nettezza Urbana del Comune di Peccioli; negli anni 1990-1996 dalla società ECOGEST (contratti in appalto rinnovati periodicamente per la coltivazione dei vari lotti), e da MANGHI S.p.A. dal 1996 al 1997. Nel giugno 1997 il Comune di Peccioli ha affidato

la gestione della discarica alla società *Belvedere S.p.A.*, nata con l'obiettivo di gestire le attività legate all'impianto sia prima che dopo il termine del conferimento dei rifiuti, e di proporre e realizzare progetti innovativi riguardanti le attività legate allo smaltimento [72].

5.2.2 STATO ATTUALE: ATTIVITÀ E STRUTTURA

Le attività svolte all'interno del sito, per la corretta gestione dei rifiuti, sono elencate di seguito e brevemente descritte nei prossimi paragrafi [72].

1. INTERRAMENTO DEI RIFIUTI:

- Accettazione dei rifiuti
- Conferimento e compattazione dei rifiuti
- Ricopertura provvisoria e definitiva dei rifiuti.

2. ATTIVITÀ AUSILIARIE:

- Movimentazione di terra e materiali inerti per la copertura
- Costruzione e manutenzione dei vari lotti in cui è suddivisa l'area della discarica
- Lavaggio e manutenzione delle macchine operatrici
- Derattizzazione e bonifica del sito dagli insetti
- Monitoraggio delle attività e controlli ambientali.

3. IMPIANTI AUSILIARI:

- Captazione e raccolta del percolato
- Captazione e raccolta del biogas
- Combustione del biogas e cogenerazione.

In discarica vengono conferiti i seguenti rifiuti:

- *rifiuti solidi urbani*, provenienti dalle province di Firenze e di Prato (aziende ASMIU, SAFI e Quadrifoglio) e da alcuni comuni della provincia di Lucca;
- rifiuti solidi urbani che provengono dai comuni limitrofi (Terricciola, Laiatico, Chianti, Capannoni, Piccioli, Palaia) e da alcuni comuni dell'A.T.O. 3 (Pisa, Vecchiano, Calci, San Giuliano Terme);
- *rifiuti speciali assimilabili agli urbani* provenienti dai privati che svolgono attività economiche nei comuni di Peccioli, Capannoni e Palaia.

Nel 2001 sono state conferite 4.285 tonnellate di rifiuti provenienti dalla Campania a causa dello stato di “emergenza rifiuti” della regione.

I rifiuti vengono conferiti da:

- *trasportatori autorizzati* per i RSU provenienti dalle province di Lucca, Prato e Firenze e per i rifiuti provenienti dell’A.T.O. 3;
- *servizi di Igiene Ambientale* dei comuni per i RSU provenienti dai comuni limitrofi;
- *trasportatori privati autorizzati*, o dalle ditte produttrici stesse, per i rifiuti speciali assimilabili agli urbani.

Le quantità e le provenienze dei rifiuti conferiti negli ultimi 5 anni sono riportati in *Tabella 5.2* e *Figura 5.1* [72].

Tabella 5.2: Rifiuti conferiti in discarica dal 1997 al 2001

	RSU da FI, PO, PT (t/a)	RSU da comuni Valdera (t/a)	RSU da ATO 3 (t/a)	RSU da privati (t/a)	RSU emergenza Campania (t/a)	TOTALE (t/a)
1997	158.971	2835		191		161.997
1998	156.686	5.560		87		162.333
1999	171.432	7931		103		179.466
2000	162.762	8211	3222	42		174.237
2001	167.774	8796	66723	58	4285	247.636

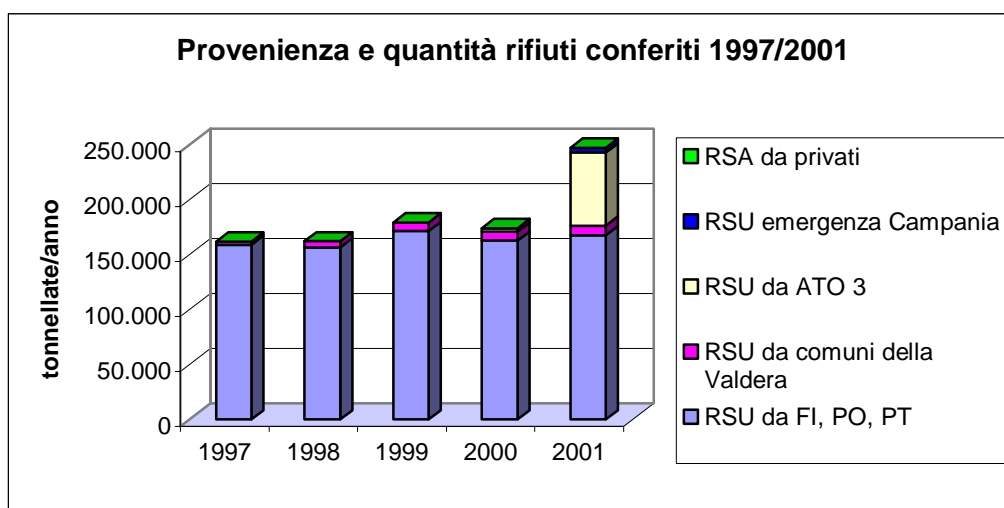


Figura 5.1: Rifiuti conferiti in discarica dal 1997 al 2001

Le tabelle seguenti invece riportano i dati più rilevanti riguardanti il sito di Legoli. In *Tabella 5.3* sono elencate le principali caratteristiche generali e dimensionali della discarica, mentre in *Tabella 5.4* e in *Tabella 5.5* sono riportati i dati relativi rispettivamente all’impianto di

combustione del biogas e di *cogenerazione* (che prevede un potenziamento nel prossimo progetto di ampliamento del sito) e all'impianto di captazione e *raccolta del percolato* (che sarà modificato in modo da inviare gli effluenti liquidi ad un sistema di depurazione, che ne consentirà il riutilizzo per il consumo idrico dell'impianto stesso e come acque ad uso industriale, riducendo l'impatto del sito sul sistema delle risorse idriche) [72].

Tabella 5.3: Caratteristiche generali dell'impianto di Legoli

Ubicazione	Località Belvedere di Legoli
Comune	Peccioli
Provincia	Pisa
Tipologia di impianto	Interramento controllato di RSU e assimilati, categoria 1°
Categoria albo gestori rifiuti	Categoria 6D/B (impianti di interramento di RSU in quantità annua superiore a 60.000 t e inferiore a 200.000 t)
Superficie complessiva	140.000 m ²
Superficie area servizi	20.000 m ²
Superficie coltivata	120.000 m ²
Quota inferiore	120 s.l.m.
Quota superiore	210 s.l.m.
Vie di accesso al sito	Superiore: accesso ad operatori, uffici, conferimento rifiuti. Inferiore: accesso a impianto di cogenerazione e prelievo percolato

Tabella 5.4: Dati relativi all'impianto di combustione del biogas e di cogenerazione (2001)

Portata rete di captazione	314 Nm ³ /h
Biogas raccolto	2.355.000 Nm ³
Ore di funzionamento	7500 h
Energia elettrica prodotta	3.951.000 kWh

Tabella 5.5: Dati relativi all'impianto di captazione e raccolta del percolato (2001)

Capacità della vasca di raccolta	250 m ³
Percolato raccolto	19.660 t
Percolato prodotto per tonnellata di rifiuti conferiti	75,3 kg percolato/t rifiuti

5.2.3 FUNZIONAMENTO DELL'IMPIANTO

La Figura 5.2 mostra una schematizzazione del *ciclo operativo* della gestione integrata e controllata dei rifiuti nel sito.

Inizialmente i rifiuti in ingresso vengono sottoposti ad una procedura di *accettazione* che comprende la pesa del mezzo carico, la consegna del formulario per il trasporto e la registrazione

del conferimento. Gli automezzi, dopo le operazioni di accettazione, accedono alla zona di *scarico*: i rifiuti scaricati vengono successivamente sistemati per mezzo di una ruspa e compattati, per poi provvedere alla sistemazione definitiva. La ricopertura definitiva dei lotti in accrescimento lungo la scarpata frontale della valle, viene effettuata ponendo, dal basso verso l'alto, i seguenti strati: ghiaia, argilla, un geotessuto a protezione del drenaggio e infine la copertura con terreno vegetale e compost. La terra necessaria alla costruzione del fronte della discarica viene scavata dal fronte destro del sito, limitato da una recinzione che definisce i confini tra l'area dell'impianto e i pascoli circostanti [72].

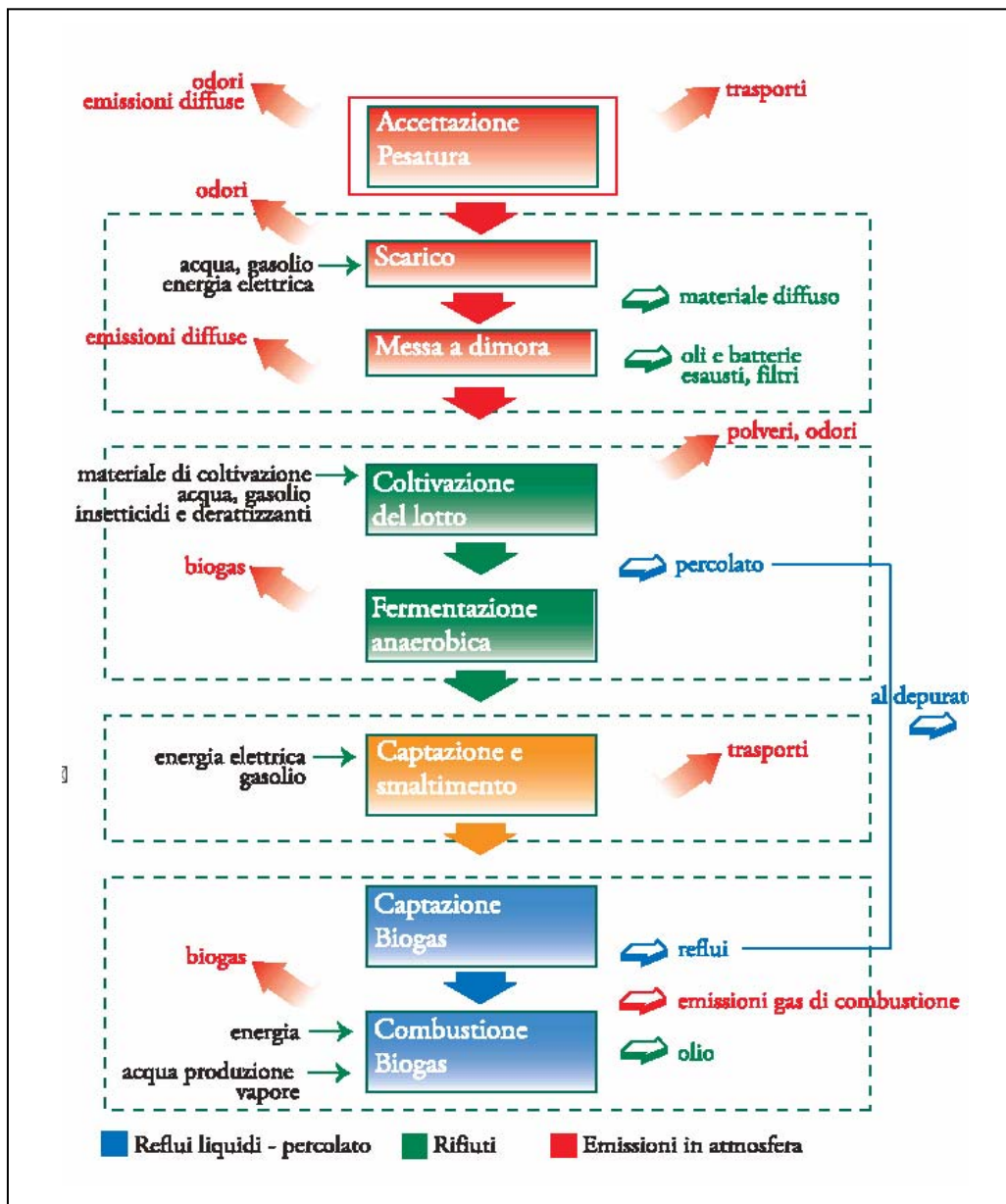


Figura 5.2: Ciclo operativo della discarica di Legoli

La coltivazione viene sviluppata per piccoli lotti (circa 5.000 m²), di cui circa 800 m² restano scoperti per la coltivazione giornaliera e i restanti sono coperti provvisoriamente con teli di polimero biodegradabile. Durante la realizzazione del lotto i camini verticali di *captazione del biogas* vengono realizzati in accrescimento, e, a chiusura del lotto, vengono allacciati al sistema di estrazione. Durante la coltivazione vengono costruiti anche i dreni in ghiaia e vengono posizionate delle tubazioni microfessurate per la *captazione del percolato* (drenaggio verso il basso) [72].

5.2.3.1 Rete di captazione e raccolta del percolato

Il percolato viene raccolto attraverso una rete di captazione costituita da drenaggi sul fondo, a spina di pesce e con dreno in ghiaia; per caduta viene portato verso il *pozzo di captazione*, situato a monte della diga di contenimento della discarica. Il dreno primario posto sul fondo della discarica è costituito di tubazioni fessurate; all'interno dei dreni secondari in ghiaia sono stati inseriti dei tubi drenanti in HDPE (polietilene ad alta densità) microfessurato. Il flusso di percolato raccolto dai dreni secondari è convogliato nel corpo drenante principale, che porta gli effluenti al pozzo di captazione. Dal pozzo il percolato viene sollevato con un sistema di pompe e stoccato in una cisterna di raccolta in cemento armato, della capacità di circa 250 m³, posta nel piazzale a valle della discarica, da dove viene prelevato da una autobotte per essere trasportato ad un impianto di depurazione autorizzato [72].

5.2.3.2 Estrazione del biogas, impianto di cogenerazione e teleriscaldamento

Il biogas prodotto dalla fermentazione anaerobica dei rifiuti viene inviato, tramite la rete di captazione, all'impianto di *cogenerazione*. La discarica è attraversata internamente da dreni in ghiaia e tubazioni fessurate, che formano la rete di captazione e che sono costituiti da un prisma in ghiaia, al centro del quale è inserito un tubo drenante in HDPE microfessurato. Le tubazioni che fuoriescono sulla scarpata sono collegate a tre linee principali, che trasportano il gas a valle, nel piazzale dove è disposto l'impianto. Come primo sistema di filtraggio viene utilizzata una vasca di separazione della parte acquosa; i liquami vengono in seguito pompate nella vasca di raccolta del percolato. Infine, il gas raggiunge la zona di trattamento, dove viene raffreddato con uno scambiatore collegato al gruppo frigorifero, e ulteriormente filtrato con carboni attivi [72].

5.3 EMISSIONI IN ATMOSFERA

La produzione di gas, sostanze maleodoranti e percolato è una conseguenza inevitabile del conferimento dei rifiuti in discarica, dovuta principalmente a decomposizione microbica, condizioni climatiche, caratteristiche dei rifiuti e gestione della discarica. La migrazione del gas e del percolato nell'ambiente circostante si presenta come un serio problema ambientale. Oltre ai pericoli potenziali per la salute, gli interessi sono rivolti anche ad incendi ed esplosioni, danni alla vegetazione, emissione di cattivi odori, inquinamento di aria, acque e suolo, assestamento del suolo e riscaldamento globale.

Dal punto di vista della qualità dell'aria, la discarica costituisce una sorgente di composti gassosi rilasciati in atmosfera attraverso emissioni da vari punti dell'impianto, sia di tipo convogliato che di tipo diffuso.

Le *emissioni convogliate* provengono dalla combustione del biogas ed attualmente sono presenti sul sito due punti di emissione: un camino ed una torcia (che brucia il biogas quando l'impianto di cogenerazione è fermo, per manutenzione o per guasti). La portata attuale delle emissioni in uscita dal cogeneratore è di circa 2.600 Nm³/h (volume secco al 3% di O₂) ed i principali microinquinanti prodotti sono CO, NO_x e SO₂ (quest'ultimo in quantità molto esigua).

Sono diverse invece le fonti di *emissioni diffuse* che provengono dal sito. Senza dubbio, il tipo di emissione più significativa è costituita dalla frazione del biogas che non è possibile captare, e che viene quindi rilasciato in modo diffuso dalla superficie della discarica: dalle misure effettuate, da stime fatte sulla produzione di biogas e dai dati di letteratura, si può affermare che, attualmente, tale frazione si aggira intorno al 40-50% del biogas prodotto (anche se sono previsti miglioramenti della rete di estrazione). Come vedremo meglio in seguito, il biogas è costituito principalmente da anidride carbonica e metano, gas serra con noto effetto climalterante e quindi considerati macroinquinanti atmosferici [73].

Altre emissioni diffuse sono:

- i gas di scarico degli automezzi che trasportano rifiuti e dei mezzi di autotrazione;
- la dispersione di materiali leggeri depositati in discarica e sollevati dal vento;
- le emissioni di polveri;
- le *emissioni di odori*.

5.3.1 PRODUZIONE DEL BIOGAS

Per *biogas* si intende il prodotto di degradazione naturale della sostanza organica, che rappresenta una frazione del materiale che entra in discarica. Il processo di degradazione avviene ad opera di specifici batteri presenti nella biomassa dei rifiuti, in particolari condizioni ambientali.

In una discarica hanno luogo sostanzialmente due tipi di processi di degradazione, uno di tipo *aerobico* e l'altro di tipo *anaerobico*. Questi due processi dipendono principalmente dalle modalità di smaltimento dei rifiuti, a seconda che sia presente o assente l'ossigeno, e sono quindi caratterizzati da diversi prodotti finali di reazione e da differenti emissioni termiche.

Il *processo aerobico* genera come prodotti principali di reazione anidride carbonica (CO_2) ed acqua (H_2O) e libera energia dovuta alle reazioni esotermiche di ossidazione della sostanza organica, sotto forma di *calore*, in genere non recuperabile. I principali cataboliti del *processo anaerobico* invece sono l'anidride carbonica (CO_2) ed il metano (CH_4), ed in questo caso la quantità di energia termica prodotta è molto bassa. Il biogas prodotto dalla degradazione anaerobica, a differenza di quella aerobica, presenta problemi gestionali ed ambientali, soprattutto in assenza di un opportuno smaltimento, ma d'altra parte la presenza di alte percentuali di metano lo rendono un gas combustibile con alto potenziale energetico.

La produzione di biogas in discarica è governata da diversi *fattori chimico-fisici*, oltre che biologici, riconducibili a tre gruppi principali (Tabella 5.6) [73]:

- caratteristiche ambientali,
- natura e caratteristiche dei rifiuti,
- modalità di conduzione dell'impianto.

Tabella 5.6: Fattori che influenzano la produzione di biogas

Caratteristiche ambientali	Caratteristiche dei rifiuti	Modalità di conduzione dell'impianto
precipitazioni	composizione	geometria della discarica
temperatura dell'aria	granulometria	modalità di deposito dei rifiuti
umidità dell'aria	densità	materiali di copertura intermedia
regime dei venti	pretrattamenti	tecniche di ottimizzazione produzione biogas
insolazione	umidità	tecniche di estrazione del biogas (aspirazione eccessiva)
		tecniche di smaltimento del percolato (ricircolo)

La degradazione anaerobica che porta alla produzione di biogas consiste nelle seguenti *fasi* [73].

FASE I: AEROBICA O TRANSITORIA

Dopo la deposizione del rifiuto in discarica, ha inizio la fase aerobica, durante la quale si ha una rapida degradazione di substrati complessi (proteine, carboidrati, grassi e cellulosa) a cataboliti più semplici, e viene consumato l'ossigeno presente nella massa di rifiuti (può anche essere richiamato ossigeno dall'esterno). Questa fase si protrae per un periodo variabile da alcune ore a qualche giorno, fino al completo consumo dell'ossigeno e quindi fin quando la pressione dei gas provenienti dalla discarica e prodotti dagli strati più profondi non contrastano la pressione dell'ossigeno atmosferico proveniente dall'esterno.

Il processo è caratterizzato da reazioni esotermiche con temperature piuttosto elevate (60-70°C).

FASE II: FASE ACIDA INSTABILE O ACIDOGENESI

Una volta esaurito l'ossigeno ha luogo la fermentazione acida: microorganismi idrolizzanti e fermentanti producono enzimi extracellulari che scindono polisaccaridi, proteine, lipidi ed altri polimeri fino a monomeri, resi così disponibili per il trasporto all'interno delle cellule fermentanti. In genere questa fase ha breve durata, da alcuni giorni fino a qualche settimana.

In questo stadio si riscontra una iniziale produzione di idrogeno molecolare H₂, ad opera dei batteri anaerobi facoltativi già presenti nella massa dei rifiuti. Inoltre, sia gli acidi a catena corta relativamente volatili, sia le elevate quantità di idrogeno ed anidride carbonica, possono provocare delle sovrappressioni interne, che trovano sfogo verso l'atmosfera: proprio tali gas fungono da vettori di *sostanze particolarmente maleodoranti*.

FASE III: FASE ACIDA STABILE O ACETOGENESI

Nella fase stabile di fermentazione acida si ha la rapida idrolisi di parte della sostanza organica, all'interfaccia liquido-solido, grazie alla capacità solvente dell'acqua (idrolisi chimica). I composti più semplici ottenuti per idrolisi (zuccheri, aminoacidi e acidi grassi) inizialmente costituiscono il substrato nutrizio dei microorganismi presenti nella fase acquosa. Successivamente, i batteri fermentanti producono enzimi extracellulari che determinano una idrolisi enzimatica. Questi batteri portano alla produzione di acidi grassi volatili (a catena corta), etanolo ed acido lattico, accompagnati da anidride carbonica ed H₂. Tali prodotti vengono ulteriormente trasformati in acido acetico ed H₂ dai batteri acetogenici caratteristici di questa fase, che possono convertire anche composti aromatici contenenti ossigeno (acido benzoico, fenoli), ma non sono capaci di degradare gli idrocarburi aromatici (toluene, benzene).

La durata complessiva di questa fase può variare da qualche mese a due-tre anni.

FASE IV: METANOGENESI

Con questa fase si conclude la catena trofica anaerobica che porta alla produzione di metano. Il metabolismo dei batteri metanigeni assolve a due importanti funzioni:

- rimozione dell'acido acetico e dell'acido formico, che altrimenti si accumulerebbero inibendo la degradazione della biomassa da parte dei microorganismi fermentanti,
- mantenimento a bassi livelli della concentrazione di H₂, cosa che è necessaria per la conversione di acidi volatili a lunga catena ed alcoli in acetato ed H₂.

I batteri metanigeni, anaerobici obbligati, sono molto sensibili ai fattori ambientali (pH, temperatura, potenziale redox): per esempio, in caso di eccessiva acidità, la crescita della flora

metanigena può essere ostacolata, impedendo l'innesco di questa fase ed una durata non prevedibile della fase precedente (acida stabile).

I batteri metanigeni si stabilizzano e consumano il substrato prodotto nella fase precedente generando come cataboliti una miscela di anidride carbonica e metano, insieme ad altri composti in tracce. Sono due i principali gruppi di batteri che presiedono la metanogenesi: gli acetofilici (o acetoclasti), che trasformano acido acetico in CO₂ e CH₄, e gli idrogenofilici che da H₂ e CO₂ generano metano.

FASE V: MATURAZIONE - RESTAURAZIONE

Una volta che la materia organica disponibile è degradata, la produzione di anidride carbonica e di metano inizia a diventare irrilevante, fin quando non cessa e l'aria torna a diffondersi nella discarica. In realtà, nelle discariche di RSU, dove l'esercizio si protrae per diversi anni, le fasi acide (instabile e stabile) e la fase metanogenica si presentano contemporaneamente. Infatti la messa a posto dei rifiuti con il passare del tempo fa sì che la discarica si innalzi e quindi, passando dalla zona più superficiale a quella più profonda, si incontrano strati più vecchi di rifiuti caratterizzati da una diversa fase di degradazione.

Nella *Tabella 5.7* vengono riassunte le reazioni principali che caratterizzano i processi di degradazione anaerobica [73].

Tabella 5.7: Esempi di reazioni nei processi di degradazione anaerobica

REAGENTI	PRODOTTI
<i>Processi fermentativi</i>	
C ₆ H ₁₂ O ₆ + 2H ₂ O	CH ₃ COOH + H ₂ + 2CO ₂
C ₆ H ₁₂ O ₆	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH + 2H ₂ + 2CO ₂
C ₆ H ₁₂ O ₆	2CH ₃ CH ₂ OH + 2CO ₂
<i>Processi acetogenici</i>	
CH ₃ CH ₂ COOH + 2H ₂ O	CH ₃ COOH + CO ₂ + 3H ₂
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH + 2H ₂ O	2CH ₃ COOH + 2H ₂
CH ₃ CH ₂ OH + H ₂ O	CH ₃ COOH + 2H ₂
C ₆ H ₅ COOH + 4H ₂ O	3CH ₃ COOH + H ₂
<i>Processi metanogenici</i>	
4H ₂ + CO ₂	CH ₄ + 2H ₂ O
CH ₃ COOH	CH ₄ + CO ₂
HCOOH + 3H ₂	CH ₄ + 2H ₂ O
CH ₃ OH + H ₂	CH ₄ + H ₂ O
<i>Legenda</i> - HCOOH: acido formico; CH ₃ COOH: acido acetico; CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH: acido butirrico; C ₆ H ₁₂ O ₆ : glucosio; CH ₃ OH: metanolo; CH ₃ CH ₂ OH: etanolo; C ₆ H ₅ COOH: acido benzoico.	

5.3.2 COMPOSIZIONE DEL BIOGAS

Il biogas è inizialmente composto in prevalenza da anidride carbonica ed idrogeno, prodotti della fase di idrolisi ed acidogenesi. Successivamente, quando si instaura la fase stabile metanogenica, il biogas ha una composizione che è rappresentata per la maggior parte da *metano* (CH₄) e *anidride carbonica* (CO₂) ed in percentuali minori sono presenti *vapore acqueo* (H₂O), *azoto* (N₂) ed *idrogeno solforato* (H₂S). Infine, possono essere presenti vari e numerosi *composti in tracce*, con concentrazioni dell'ordine dei µg/l o inferiori, che suscitano notevole interesse per la molestia olfattiva o gli effetti tossici che alcuni di essi possono provocare.

Generalmente si valutano gli impatti relativi a queste tre tipologie di sostanze:

- *sostanze macroinquinanti* (CO₂ e CH₄, gas serra);
- *sostanze odorigene*;
- *sostanze tossiche e/o nocive*.

Di seguito, dopo un breve cenno alle componenti principali, minori ed in tracce del biogas, sarà presa in considerazione la sua natura odorigena ed il potenziale impatto olfattivo.

5.3.2.1 Componenti principali e minori

La composizione del biogas nelle sue componenti principali, e le rispettive caratteristiche sono indicate nella *Tabella 5.8* e nella *Tabella 5.9* [73].

Tabella 5.8: Componenti principali del biogas (i valori tra parentesi sono da considerarsi anomali)

Componente	Formula	A	B	
metano	CH ₄	0 - 85% vol	45 - 65% vol	
anidride carbonica	CO ₂	0 - 85% vol	65 - 45% vol	
monossido di carbonio	CO	2.8% vol		
idrogeno	H ₂	0 - 30 ppm	0% vol	(20 - 30%)
ossigeno	O ₂	0 - 31.6 ppm	0% vol	(max 20%)
azoto	N ₂	0 - 82.5 ppm	10 - 0% vol	(max 80%)
idrogeno solforato	H ₂ S	0 - 70 ppm	tracce	
acqua	H ₂ O		2 - 5% vol	
ammoniaca	NH ₃	0 - 0.35 ppm		

A: Perin, 1984 (biogas proveniente da una discarica di RSU)
B: Gandolla et al., 1986; Hame Barlaz, 1987 (biogas emesso durante la fase stabile di metanogenesi)

A volte è possibile riscontrare valori anomali nella composizione: ad esempio si può avere la presenza di idrogeno al 20-30% per un breve periodo subito dopo il deposito dei rifiuti, oppure la presenza di alte concentrazioni di ossigeno (20%) o di azoto (80%) possono essere causate dall'infiltrazione di aria all'interno della massa dei rifiuti.

È importante monitorare il metano poiché, oltre a dare un elevato contributo all'effetto serra, diviene esplosivo, in ambienti confinati, non appena la sua concentrazione raggiunge una concentrazione compresa tra il 5% e il 15%.

Tabella 5.9: Proprietà delle componenti principali del biogas da discarica

Gas	Formula	Densità (kg/m ³)	PCI (kJ/m ³)	T _c (°C)	T _e (°C)	Ea (mJ)	Solubilità H ₂ O (g/l)	Caratteristiche
metano	CH ₄	0.717	35000	-82.5	-161.5	0.6-0.7	0.0645	inodore, incolore, non tossico
anidride carbonica	CO ₂	1977	-	31.1	-78.5	-	16880	inodore, incolore, non tossico a basse concentrazioni
ossigeno	O ₂	1429	-	-118.8	-183	-	0.0430	inodore, incolore, non tossico
azoto	N ₂	1248	-	-147.1	-195.8	-	0.0190	inodore, incolore, non tossico, non infiammabile
monossido di carbonio	CO	1247	12640	-139	-191.5	-	0.0280	inodore, incolore, tossico, infiammabile
idrogeno	H ₂	0.090	10760	-239.9	-252.5	0.05	0.0020	inodore, incolore, non tossico, infiammabile
idrogeno solforato	H ₂ S	1539	-	100.4	-60.7	-	38460	incolore, tossico
aria		1290	-	-	-	-	-	inodore, incolore, non tossico, non infiammabile

PCI: potere calorifico inferiore; T_c: temperatura critica; T_e: temperatura di ebollizione a temperatura atmosferica; Ea: energia di accensione

5.3.2.2 Componenti in traccia

Natura e concentrazione delle **componenti in tracce** presenti nel biogas da discarica possono variare in base di diversi fattori, fra cui:

- età della discarica (grado di evoluzione del processo di degradazione dei rifiuti);
- composizione dei rifiuti;
- presenza di sistemi di captazione del biogas o di impermeabilizzazione, che possono provocare infiltrazioni d'aria.

I composti in traccia comprendono principalmente sostanze derivanti dai processi fermentativi di degradazione, ma anche composti che si liberano dai rifiuti all'atto del conferimento e durante le prime operazioni di compattamento. In ogni caso, perché le varie specie chimiche siano presenti nella fase gassosa, esse devono soddisfare alcune condizioni fisiche e fisico-chimiche come:

- essere scarsamente solubili in acqua (molecole *poco polari*) ed avere alti *coefficienti di ripartizione ottanolo-acqua* (lipofile);

- devono avere un'alta *pressione di vapore* e una bassa *temperatura di evaporazione*;
- devono essere scarsamente adsorbibili sulla superficie dei solidi; le sostanze non polari con alte temperature di ebollizione vengono adsorbite sulla superficie della frazione organica dei rifiuti e delle particelle di terreno, venendo così sottratte al biogas.

Inoltre, a seconda della fase di degradazione anaerobica, si aggiungono due altre condizioni:

- a bassi pH le sostanze non devono trovarsi allo stato ionico (questo spiega perchè lo ione ammonio e le ammine del percolato in genere non si trovano nel biogas);
- devono essere difficilmente biodegradabili.

In *Tabella 5.10* sono elencati i composti in tracce più comunemente riscontrati nel biogas da discarica.

Tabella 5.10: Alcuni dei più comuni componenti in traccia riscontrati nel biogas da discarica

COMPONENTI IN TRACCIA DEL BIOGAS DA DISCARICA			
Alcoli	Aldeidi e chetoni	Idrocarburi aromatici	Idrocarburi alogenati
<i>Etanolo</i>	<i>Formaldeidie</i>	<i>Benzene</i>	<i>Clorofluorometano</i>
<i>Metanolo</i>	<i>Acetaldeide</i>	<i>Toluene</i>	<i>Clorodifluorometano</i>
<i>1-Propanolo</i>	<i>Acroleina</i>	<i>Etilbenzene</i>	<i>Clorotrifluorometano</i>
<i>2-Propanolo</i>	<i>Propionaldeide</i>	<i>Xilene</i>	<i>Diclorometano</i>
<i>1-Butanolo</i>	<i>Crotonaldeide</i>	<i>Stirene</i>	<i>Diclorofluorometano</i>
<i>2-Butanolo</i>	<i>Butirraldeide</i>	<i>Propilbenzene</i>	<i>Diclorodifluorometano</i>
<i>Cineole (Eucaliptolo)</i>	<i>Benzaldeide</i>		<i>Triclorometano</i>
	<i>Valeraldeide</i>	Idrocarburi alifatici e ciclici	<i>Triclorofluorometano</i>
Eteri, esteri ed acidi grassi	<i>Tolualdeide</i>	<i>Butano</i>	<i>1,1-Dicloroetano</i>
<i>Etil acetato</i>	<i>Esaldeide</i>	<i>Isobutano</i>	<i>Diclorotetrafluoroetano</i>
<i>Etil butirrato</i>	<i>Acetone</i>	<i>(2-Metil propano)</i>	<i>1,1,1-Tricloroetano</i>
<i>Butiletere dell'acido acetico</i>	<i>Butanone</i>	<i>Esano</i>	<i>Triclorotrifluoroetano</i>
<i>Propil butirrato</i>	<i>Metil etil chetone</i>	<i>Cicloesano</i>	<i>Dicloroetilene</i>
<i>Propil acetato</i>		<i>Nonano</i>	<i>1,2-Dicloroetilene</i>
<i>Propilestere dell'acido propionico</i>	Composti solforati	<i>Decano</i>	<i>1,1-Dicloroetilene</i>
<i>Estere dell'acido propionico</i>	<i>Idrogeno solforato</i>		<i>Tricloroetilene</i>
<i>Butil butirrato</i>	<i>Metilmercaptano</i>	Terpeni	<i>Tetracloroetilene</i>
<i>Etil pentanoato</i>	<i>Etilmercaptano</i>	<i>Limonene</i>	<i>Diclorobenzolo</i>
<i>Etil caproato</i>	<i>Dimetilsolfuro</i>	<i>Pinene (α- e β-)</i>	<i>Vinilcloruro</i>
<i>Isopropil butirrato</i>	<i>Dimetilbisolfuro</i>	<i>ter-Pinolene</i>	
<i>Acido acetico</i>	<i>Solfuro di carbonio</i>	<i>Camphene</i>	
<i>Acido butirrico</i>	<i>Tiofene</i>	<i>Δ-3-Carene</i>	

5.3.3 NATURA ODORIGENA DEL BIOGAS

Gli *odori* presenti in discarica sono principalmente il risultato della presenza di basse concentrazioni di numerose sostanze odorogene, come esteri, idrogeno solforato, organo solfuri, alchilbenzeni, terpeni come il limonene ed altri idrocarburi. Data la grande eterogeneità dei materiali e dei composti generalmente presenti nei rifiuti urbani, si capisce come tali rilasci possano contenere una grande varietà di specie chimiche distinte.

Inoltre, sebbene alcune componenti odorose presenti in traccia possono essere tossiche, storicamente sono state studiate più come disturbo ambientale che come pericolo diretto alla salute, anche se studi sociologici hanno dimostrato che gli odori possono avere ripercussioni sul comportamento dei soggetti residenti nelle vicinanze della sorgente maleodorante. Inoltre, bisogna aggiungere che lo sviluppo di odori derivanti dalla decomposizione anaerobica della frazione organica del rifiuto velocemente degradabile, risulta particolarmente significativa nei climi caldi.

Diversi sono i composti responsabili di tale impatto sull'ambiente e non solamente legati ai processi fermentativi di degradazione dei rifiuti. Si può infatti affermare che già all'atto del conferimento dei rifiuti in discarica possono verificarsi emissioni sgradevoli dovute a composti sia presenti tal quali all'interno dei rifiuti (sostanze sia di origine naturale, sia di sintesi) sia prodotti da una indesiderata prefermentazione. *Zou S.C. et al.* (2003) indica che la sorgente principale dei *terpeni*, i principali responsabili dell' "odore da rifiuti" sia l'emissione diretta da detergenti domestici profumati e deodoranti per la casa; inoltre altre potenziali sorgenti di terpeni derivano da emissioni dovuti alla volatilizzazione dei composti contenuti nel rifiuto di tipo vegetale grazie all'azione dei microrganismi [75].

Durante la degradazione in discarica si assiste comunque alla formazione di sostanze responsabili di cattivi odori: tipici i composti organici (*acidi grassi*), i composti di zolfo (*idrogeno solforato, mercaptani, tiofenoli, tioalcoli, tioacidi*) e i composti di azoto (*ammine alifatiche*).

Nella *Tabella 5.11* sono elencati alcuni tra i composti a maggior rilievo riscontrati in discariche controllate e le soglie di odore e tossicità [73].

In *Tabella 5.12* sono invece riportati i composti più fortemente odorigeni presenti nel biogas, caratterizzati da soglia olfattiva di percezione (indicata come diluizione necessaria per rendere il gas inodore) molto bassa [74].

Tabella 5.11: Soglia di odore con i relativi TLV di composti riscontrati nel biogas proveniente da discariche di rifiuti solidi

COMPOSTI	SOGLIA OLFATTIVA		VALORI LIMITE MEDI		VALORI LIMITE	
	valore adottato	range riportato	TWA (ACGIH)	VME (INSAI)	STEL (ACGIH)	VLE (INSAI)
Alcani						
Pentano	-	-	1770	18	2210	-
Esano	-	-	176	1800	-	-
Alcheni						
Butadiene	1	0.3 - 4	22	11	-	-
Pentene	0.6	4×10^{-3} - 0.6	-	-	-	-
Cicloalcani						
Cicloesano	2	1 - 40	1030	-	-	-
Metilcicloesano	-	-	1610	1600	-	3200
Cicloalcheni						
Limonene	0.057	0.057	-	-	-	-
Terpene	1	0.03 - 10	-	-	-	-
Idrocarburi aromatici						
Benzene	9	0.5 - 1600	32	16	-	-
Toluene	0.7	0.6 - 100	377	380	565	1900
Stirene	0.2	0.01 - 200	213	215	426	430
Xilene	0.4	2×10^{-4} - 100	434	435	651	870
Etilbenzene	0.2	-	434	435	543	2175
Naftalene	1.0	0.3 - 70.6	52	50	79	-
Composto alogenati						
Clorofluoro-metano	-	-	-	-	-	-
Diclorofluoro-metano	-	-	42	40	-	80
Cloroetano	-	-	2640	2600	-	-
Vinilcloruro	-	-	13	5.2	-	-
Tricloroetilene	115	70 - 1100	269	260	1070	1300
Tetracloroetilene	32	20 - 400	339	345	1368	690
Dicloropropano	-	-	347	350	509	1750
1-2Dicloro-benzene	200	200 - 300	301	300	-	600
Ammine						
Trimetilammina	1×10^{-3}	5×10^{-1} - 12	24	-	36	-
Dietilammina	0.1	0.03 - 546	30	30	75	60
Composti organosolforati						
Metil-mercaptano	4×10^{-5}	3×10^{-5} - 0.06	0.98	1	-	2
Tiofene	3×10^{-3}	3×10^{-3}	-	-	-	-
Altri composti ossigenati						
Acetone	3	0.7 - 500	1780	590	2380	1180
1,4 Diossano	52	52 - 400	-	90	-	180
Tetraidro-furano	0.21	-	590	590	738	2950
Furano	-	-	-	-	-	-
Alcoli						
Metanolo	6	2 - 6000	262	260	328	520
Etanolo	100	5 - 5000	1880	1880	-	-
Esteri						
Metilbutanoato	5×10^{-3}	$(1 - 9) \times 10^{-3}$	-	-	-	-
Etilbutanoato	3×10^{-3}	3×10^{-3} - 0.04	-	-	-	-
Etil2-metil-propanoato	-	-	-	-	-	-
Butiletanoato	0.03	0.01 - 60	-	-	-	-

VME: (Valeur limite moyenne d'exposition) concentrazione media di esposizione sul posto di lavoro (42 ore/sett) dall'INSAI, e corrispondente al MAK tedesco. I valori sono calcolati a 20°C e 760 torr;

VLE: (Valeur limite d'exposition) valore limite di esposizione, valutato su breve periodo, come stabilito dall'INSAI. I valori sono calcolati a 20°C e 760 torr;

TWA: (Time weighted average) valore medio ammesso sul posto di lavoro per 8 ore consecutive e 5 giorni la settimana, suggerito da ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists);

STEL: (Short-term exposure limit) limite di esposizione, per un tempo massimo di 15 minuti, e 4 volte al giorno per un intervallo minimo di 60 minuti tra un superamento e l'altro (ACGIH).

Tabella 5.12: Componenti fortemente odorogene, che necessitano di una diluizione individuale di almeno 1000 volte per raggiungere la soglia olfattiva

COMPOSTI	soglia olfattiva (mg/m ³)	Fattori di diluizione (*) per raggiungere la soglia olfattiva		
		RSU	RSU imballato	RSU polverizzato
Limonene	5.7 x 10 ⁻²	0.4	4.0	1.9
Xilene	4 x 10 ⁻¹	<0.1	0.2	0.1
Etil benzene	2 x 10 ⁻¹	<0.1	0.1	<0.1
Propil benzene	4 x 10 ⁻²	1.7	2.4	3.0
Butil benzene	1 x 10 ⁻¹	1.4	0.6	0.3
Metil mercaptano	4 x 10 ⁻³	<5	1	2000
Dimetil-solfuro	1 x 10 ⁻²	<0.1	0.4	0.4
2-Butanolo	1 x 10 ⁻¹	<0.1	<0.2	2.1
Metil-butanoato	5 x 10 ⁻³	<0.1	<0.1	0.8
Etil-propionato	1 x 10 ⁻¹	<0.1	<0.1	<0.1
Etil-butanoato	3 x 10 ⁻³	<0.1	1.3	5.0
Propil-propionato	1 x 10 ⁻¹	<0.1	<0.1	<0.1
Butil-acetato	3 x 10 ⁻³	<0.1	<0.1	<0.1
Propil-butanoato	1 x 10 ⁻¹	<0.1	<0.1	<0.1
Dipropil-eteri	7 x 10 ⁻²	<0.1	<0.1	<0.1

(*) Tutti i risultati sono espressi in migliaia; ad esempio il fattore 1.9 implica 1900.

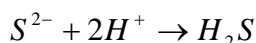
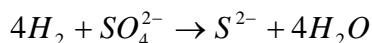
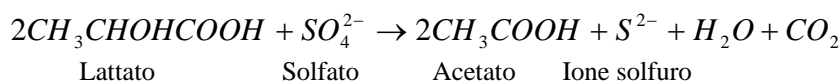
Il segno < indica che il fattore limitante è il limite di rilevabilità piuttosto che la quantità effettivamente presente.

5.3.3.1 Formazione di alcuni composti odorogeni dai processi di degradazione dei rifiuti

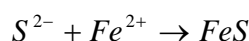
Di seguito vengono riportati due esempi della formazione di tipiche sostanze odorogene emesse da una discarica: l'idrogeno solforato, il metil-mercaptano e l'acido aminobutirico [76].

Formazione dell'Idrogeno Solfurato H₂S

In condizioni anaerobiche il solfato viene ridotto a ione solfuro (S²⁻) che, combinandosi con l'idrogeno, porta allo sviluppo di idrogeno solforato (H₂S). La formazione dell'idrogeno solforato può essere illustrata tramite due serie di reazioni.

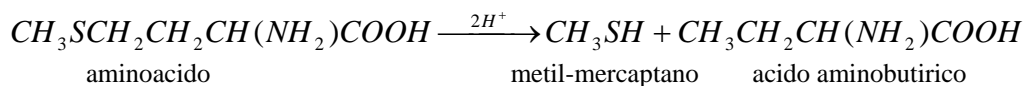


Inoltre lo ione solfuro, reagendo con i sali di metalli, quali il ferro, forma i solfuri di metallo, responsabili del colore scuro dei rifiuti che hanno subito il processo di decomposizione anaerobica in discarica:

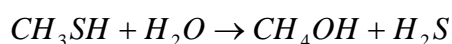


Formazione di Metil-mercaptano e Acido aminobutirico

La riduzione biochimica di un composto contenente zolfo, per esempio un aminoacido, porta alla formazione di composti maleodoranti come i metilmercaptani e l'acido aminobutirico. Per esempio:



Il metil-mercaptano può essere idrolizzato ad alcool metilico e idrogeno solforato:



5.3.3.2 Variabilità delle emissioni odorigene

La natura odorigena del biogas può variare fortemente rilasciando odori relativamente acri e pungenti a seconda delle concentrazioni delle componenti odorigene presenti all'interno del gas. Tali concentrazioni variano in base a diversi parametri, come: la *composizione* e l'*età del rifiuto*, lo stadio di decomposizione e il tasso di generazione del gas, la natura della *popolazione microbica* all'interno del rifiuto ecc.

La diffusione e la percezione degli odori all'esterno del sito di discarica dipende da diversi fattori quali la *concentrazioni* di partenza di tali sostanze, l'*estensione del sito* e soprattutto dalle *condizioni meteorologiche* (vento, temperatura, pressione, umidità relativa) che determinano fenomeni di diluizione, trasporto e dispersione in atmosfera. Le varie specie chimiche presenti possono inoltre dare origine a *reazioni chimiche* ed interazioni che possono portare alla modificazione nel tempo della composizione e delle caratteristiche chimico-fisiche delle emissioni.

Altro parametro da valutare è la *morfologia* della zona: ad esempio lungo le scarpate, laddove il ricoprimento in genere è meno spesso (per la difficoltà stessa di effettuare un ricoprimento omogeneo), si verificano maggiori emissioni di cattivi odori; analogamente lungo le pareti laterali delle fosse di interrimento, laddove il manto di ricoprimento può aver subito delle lacerazioni, possono verificarsi notevoli fuoriuscite di gas maleodoranti. In ogni caso, l'effetto della copertura di materiale è critico nel controllo dell'estensione del problema degli odori in ogni sito.

Inoltre, in discarica sono presenti variazioni in concentrazione delle componenti odorigene legate alla *stagionalità* (Zou S.C. et al., 2003); alcune specie di composti hanno infatti concentrazioni più alte in estate rispetto all'inverno. Questo comportamento è da associarsi principalmente alla

presenza di alte temperature e di contenuti maggiori di umidità, che accelerano la degradazione biologica della materia organica presente nei rifiuti.

A seconda dell'*età della discarica* le sostanze emesse possono essere di tipo diverso ed è possibile caratterizzare il biogas nel tempo anche in termini di composizione di sostanze odorogene; la variazione temporale è dipendente, infatti, dal livello di degradazione dei rifiuti.

Composti ossigenati (alcoli, esteri) ed *organo solfuri* sembrano essere associati con le fasi iniziali della decomposizione. In genere si formano a partire da alcune frazioni organiche della massa facilmente biodegradabili. L'idrolisi dei carboidrati, infatti, fornisce degli alcoli dai quali si ha poi la formazione degli acidi grassi volatili. Quando gli alcoli e gli acidi grassi si trovano assieme in ambiente acido è favorita la formazione degli esteri che, costituiti da molecole non polari, passano facilmente alla fase gassosa. Stadi intermedi dell'ossidazione degli alcoli portano alla formazione degli *aldeidi* e dei *chetoni*. La degradazione delle proteine, in particolare degli aminoacidi che contengono zolfo (metionina e cisteina) porta alla formazione di *etil-* e *metil-* *mercaptani*, oltre a vari prodotti di trasformazione e di ossidazione come i *dimetilsolfuri* e i *dimetildisolfuri* [75].

Viceversa la formazione dell'*acido solforico*, ad opera dei solfato riduttori, avviene negli stadi più avanzati della degradazione ed è quindi caratteristica delle emissioni delle vecchie discariche. E' senza dubbio evidente, quindi, che l'odore molto più forte presente durante il primo anno dopo la deposizione è da associarsi in particolare agli organo solfuri e agli esteri.

Uno studio di *Young e Parker* (1983) ha mostrato che il metil-mercaptano tra gli organo solfuri ha la maggiore importanza ed è probabilmente questa specie che è confusa per solfuro di idrogeno. Non solo ha una soglia di percezione molto più bassa, ma presenta anche uno degli odori più sgradevoli, il tipico odore di "uova marce". Tra gli esteri, invece, il contributo maggiore sembra provenire dell'*etilbutanoato*.

Alcuni composti sono apparentemente prodotti in grande consistenza, per esempio, *limonene* ed alcuni degli *alchil benzeni*. Questi assumono un ruolo crescente negli odori all'interno del sito al momento in cui altre specie più influenti diminuiscono e la potenza odorigena diminuisce. Gli odori più persistenti nel tempo sembrano essere dominati dagli *idrocarburi* e conseguentemente meno forti e meno sgradevoli [74].