

12. Indice di respirazione

I trattamenti biologici come il compostaggio, i processi di biostabilizzazione e di bioessiccazione, sono molto spesso usati nel trattamento dei rifiuti urbani e biomasse in genere per ottenere prodotti utili per l'agricoltura (Genevini *et al.*, 1997), rifiuti da destinare a discarica (Wiemer e Kern, 1996) o combustibili derivati dai rifiuti (CDR). Indipendentemente dal trattamento studiato, tutti i metodi constano di un processo aerobico il cui fine è la degradazione più o meno completa della componente organica fermentescibile per ottenere prodotti biologicamente stabili (Adani *et al.*, 1997). La conoscenza del grado di Stabilità Biologica della frazione organica di un rifiuto è perciò essenziale per un utilizzo corretto dei prodotti, per un controllo efficace dei processi e per una migliore progettazione degli impianti preposti al loro trattamento (Lasaridi e Stentiford, 1996).

In passato sono stati proposti molti metodi analitici per determinare la Stabilità Biologica (Iannotti *et al.*, 1992; Adani *et al.*, 1995). Tra di essi i metodi che misurano l'attività respirometrica hanno ricevuto molta attenzione dai ricercatori (Ciccotti e Toller, 1990; Iannotti *et al.*, 1992). I test di respirazione stimano la produzione di anidride carbonica (Naganawa *et al.*, 1990; The US Composting Council, 1997) o il consumo di ossigeno della biomassa (Iannotti *et al.*, 1992). I metodi basati sull'evoluzione di CO₂ sono economici ma non differenziano tra produzione aerobica ed anaerobica di CO₂ (Lasaridi e Stentiford, 1996) e inoltre non tengono conto che il grado di ossidazione della materia organica influenza il consumo di ossigeno per mole di CO₂ prodotta (Haug, 1986). La misura del consumo di ossigeno, perciò, è preferita come metodo respirometrico ed è stata proposta come metodo standard per la determinazione della Stabilità Biologica (ASTM, 1992; ASTM, 1996; The US Composting Council, 1997).

I test di respirazione basati sulla misura del consumo di ossigeno possono essere classificati in metodi statici e dinamici (Adani e Tambone, 1998), a seconda che la misura del consumo d'ossigeno sia effettuata in assenza (statico) (es., UNI, 1998) o presenza (dinamico) (Regione Lombardia, 2000) di aerazione continua della biomassa. I metodi statici, condotti sia a volume costante (metodi manometrici) (Nicolardot *et al.*, 1982; US Composting Council, 1997; UNI, 1998; Regione Piemonte, 1998) che a volume e pressione costante (Ciccotti e Toller, 1980; Van Der Werf *et al.*, 1987; Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994), presentano lo svantaggio di limitare la diffusione (che è passiva) e la dispersione dell'ossigeno nella biomassa rallentando, di fatto, i processi di degradazione della sostanza organica (Paletski e Young, 1995). Inoltre, l'impossibilità di allontanare l'aria esausta dalla biomassa, riduce ulteriormente l'attività biologica, sia in seguito alla diminuzione del pH, sia per il realizzarsi di fenomeni di tossicità diretta dovuti all'accumulo di CO₂ o di altri gas di fermentazione (Paletski e Young, 1995). Risulta inoltre difficile, con tali metodi, stimare l'entità degli spazi vuoti ottenendo quindi un dato respirometrico non scientificamente rigoroso. Conseguenza di tutto ciò risulta essere la sottostima del consumo di ossigeno come citato dalla letteratura (Paletski e Young, 1995; Müller *et al.*, 1998; Scaglia *et al.*, 2000).

La presente rassegna di metodi respirometrici considera quelli più tipicamente utilizzati e conosciuti e riportati dalla letteratura nazionale ed internazionale. Questi sono stati suddivisi per principio di funzionamento (Adani e Tambone, 1998) in:

- metodi statici a volume costante;
- metodi statici a pressione e volume costante;
- metodi dinamici.

Contrariamente a quanto previsto per le altre metodiche, per l'indice di respirazione, non si perviene a una proposta di metodica, ma si preferisce fornire una descrizione dettagliata dei metodi disponibili, evidenziando eventuali aspetti problematici che si siano riscontrati nella pratica di laboratorio.

12.1 Descrizione sintetica delle metodiche

12.1.1 Metodi statici a volume costante

12.1.1.1 METODO MANOMETRICO (REGIONE PIEMONTE, 1998)

Osservazioni preliminari

Tale metodo prevede la determinazione dell'indice di respirazione misurando la velocità del consumo di ossigeno da parte del materiale in esame posto in un contenitore a chiusura ermetica.

Il consumo di ossigeno viene determinato indirettamente misurando il calo di pressione che si ottiene all'interno del sistema chiuso in seguito al consumo di O_2 da parte dei microrganismi aerobi ed alla cattura con trappola alcalina della CO_2 prodotta.

Preparazione del campione

La metodica utilizza un campione ottimizzato per quanto attiene il parametro umidità (80 % della capacità di ritenzione idrica, CRI). La capacità idrica massima rappresenta la frazione del volume di substrato occupato dall'acqua quando sottoposto, dopo saturazione, alla tensione di 10 cm di colonna d'acqua. Operativamente, una quantità di campione fresco tal quale pari a circa 200 g, viene saturata completamente per 24 ore; al raggiungimento dell'equilibrio, il campione viene sottoposto ad una suzione di 10 cm di colonna d'acqua per un uguale periodo di tempo. Terminato il periodo di suzione, si determina l'umidità del materiale secondo la procedura nota (essiccamento a $105^\circ C$ per 12-24 ore e pesata dopo raffreddamento in essiccatore fino a peso costante); indicando con A il valore ottenuto (in % sul tal quale) alla massima capacità di ritenzione idrica, l'umidità cui bisogna portare il campione da sottoporre al test respirometrico, è l'80% di A. Su di una aliquota di tale campione determinare l'umidità.

Materiali

- a) Dispositivo manometrico per la misura della depressione. Tale dispositivo può essere corredato di uno strumento per elaborazione dati in grado di effettuare il calcolo automatico del massimo consumo di O_2 nell'unità di tempo e dotato di un sensore per la compensazione delle variazioni della temperatura ambiente ai fini del calcolo automatico
- b) Contenitore a chiusura ermetica dotato di sistema di collegamento al dispositivo manometrico
- c) NaOH 2 N
- d) sonda per il rilevamento della temperatura.

Procedimento

Terminato il condizionamento del campione al contenuto di umidità desiderato, in un contenitore graduato della capacità di 5 litri viene posta una quantità di materiale pari a 1 kg; contemporaneamente, una volume di NaOH 2N pari a 250 mL viene posto in recipiente da 500 mL. Entrambi i contenitori vengono quindi introdotti all'interno di un sistema chiuso avente

capacità di 22 litri. La CO₂ emessa durante la "respirazione" del materiale in esame viene catturata dalla soda. Si determina così una depressione all'interno del sistema chiuso, rilevata dal dispositivo manometrico ad intervalli di tempo prestabiliti. La metodica prevede una fase preliminare alla chiusura del sistema, in cui il campione ripostovi viene lasciato nel contenitore aperto per un tempo sufficiente ad uniformare la temperatura tra il campione e il mezzo circostante.

Il test respirometrico viene condotto per un periodo di incubazione mediamente di circa 3 giorni, alla temperatura di 20 °C (mantenuta costante mediante termostatazione). Le acquisizioni dello strumento di rilevazione della depressione vengono impostate ad intervalli di tempo di 1 ora, onde ottenere i punti per la costruzione della curva dDPM/dt, che esprime la variazione della depressione in funzione del tempo.

Calcolo

Il valore di depressione massima ottenuta, indicato semplicemente con DPM, viene utilizzato nel calcolo del massimo consumo di ossigeno, secondo la seguente formula

$$IR = Q = V \times \frac{DPM}{76} \times \frac{32}{24,04} \times \frac{1000}{SV_g} \times \frac{1000}{t}$$

dove

IR = Q è l'indice di respirazione ed esprime il consumo di ossigeno espresso in mg O₂ /kg di SV•h (SV sono i solidi volatili espressi sulla sostanza secca)

V (litri) = V contenitore - (V compost + V NaOH)

DPM (in cm Hg) è la depressione che si rileva alla massima pendenza della curva DPM/t

t è l'intervallo di tempo tra la fine della fase di latenza e la depressione massima ottenuta (in ore, intervallo di tempo minimo considerato pari a 6 ore)

24,04 è il volume in litri di una mole di O₂ a 20°C e a 76 cm Hg

32 è il peso di una mole di O₂ in grammi

SV_g (g) sono i solidi volatili espressi sul secco a 105°C ottenuti dalla relazione

$$SV_g = SV(\%) \times \frac{100 - Ur}{100} \times \frac{P}{100}$$

in cui

SV (%) sono i solidi volatili in % s.s.

Ur (%) è l'umidità del campione all'80% della massima capacità di ritenzione idrica

P (g) è il peso in grammi del campione utilizzato

Nota: un'alternativa alla valutazione dell'indice di respirazione per rilevamento della depressione è costituita dalla misurazione diretta della concentrazione di O₂ mediante elettrodo specifico (sensore a cella elettrochimica) inserito nel sistema chiuso; in tal caso la procedura non prevede l'utilizzo della trappola alcalina per l'assorbimento della CO₂.

Osservazioni

La procedura descritta, messa a punto dagli autori sulla base del metodo descritto da Nicolardot *et al.* (1982), utilizza uno tra i sistemi maggiormente applicati nello studio dell'attività respiratoria dei compost (metodo manometrico a volume costante).

Una delle caratteristiche che ne hanno favorito la diffusione è sicuramente la semplicità d'esecuzione, sia dal punto di vista operativo, sia per quanto riguarda il tipo di apparecchiatura utilizzato.

Le limitazioni che sono state evidenziate nella valutazione critica della metodica riguardano principalmente il fatto che, trattandosi di un processo "in batch", in cui non viene fornita aerazione in continuo, i problemi connessi con la limitata diffusione e dispersione dell'ossigeno della biomassa (che avvengono solo per fenomeni passivi) limitano di fatto l'attività aerobica e sottostimano quindi l'indice respirometrico. Vi è inoltre da sottolineare che il metodo non contempla, nel computo del volume di aria a disposizione, gli spazi vuoti della biomassa (più noti come free air space, FAS); introducendo un ulteriore errore nella stima dell'indice respirometrico.

Inoltre, non è da tralasciare l'errore che si commette considerando la CO₂ come l'unico gas prodotto dal metabolismo microbico; la presenza di altri gas, non catturati dalla trappola alcalina, determina infatti una sottostima della depressione, conducendo ad una valutazione che sovrastima il grado di stabilità del compost in esame.

Il metodo in oggetto, quindi, ancorchè utilizzabile per distinguere biomasse a differente grado di stabilità biologica, non rispecchia la realtà operativa del compostaggio caratterizzata dalla presenza di aerazione costante. Il saggio di respirazione viene inoltre condotto a 20 °C limitando l'attività batterica soprattutto di matrici a basso valore di stabilità biologica.

12.1.1.2 METODO MANOMETRICO (UNI, 1998)

La norma UNI riporta la determinazione dell'indice di respirazione come indicato nella metodica descritta al paragrafo 12.1.1.1

12.1.2 Metodi statici a volume e pressione costante

12.1.2.1 METODO PER TITOLAZIONE/ ELETTROCHIMICO (CICCOTTI E TOLLER, 1990).

Osservazioni preliminari

La misura dell'indice di respirazione in compost e terreni viene determinato in seguito a titolazione della CO₂ prodotta dall'attività biologica in condizioni termostate (20 °C), catturata con trappola alcalina. Allo scopo di mantenere concentrazioni ottimali di ossigeno, un sistema elettrolitico permette la rigenerazione dell'ossigeno consumato, mantenendo costante la sua pressione parziale.

Preparazione del campione

Il materiale da sottoporre al test viene ottimizzato per quanto attiene il parametro umidità, pari questo all'80% della capacità di ritenzione idrica massima. Il parametro denominato "capacità di ritenzione idrica massima" è calcolato secondo il metodo proposto da Nicolardot *et al.* (1982).

Apparecchiature e materiali

- a) alimentatore a tensione regolabile (0-15 V; corrente continua massima 5A)
- b) cella elettrolitica costituita da un recipiente di vetro contenente una soluzione di acido solforico 1N e due elettrodi di platino (diametro= 1 mm, lunghezza= 20 mm) collegati all'alimentatore. L'anodo, al quale si genera ossigeno, è sormontato da una campana cilindrica di vetro con l'estremità inferiore immersa nella soluzione acida. All'estremità superiore della campana è raccordato un tubo in plastica (diam. 5mm) che convoglia l'O₂ prodotto alle beute contenenti il campione
- c) beute da 500 mL dotate di tappo in gomma a tenuta perforato da un tubo metallico di piccole dimensioni (diam. interno = 1,4 mm) a sua volta collegato alla rete di distribuzione di O₂
- d) tubicini flessibili in plastica (diam. int = 3,8 mm) e raccorderia relativa
- e) vaso di espansione del gas prodotto della capacità di 500 mL posto al di sopra della campana e collegatovi mediante tubo rettilineo
- f) sistema di termostatazione della cella: T= (23 ± 1) °C.

Procedimento

Una quantità di campione opportunamente umidificato pari a circa 25 g di sostanza secca, viene posta nella beuta di reazione e lasciato acclimatare per almeno un'ora alla temperatura della cella. Successivamente viene introdotta la soluzione alcalina per la cattura della CO₂ e si collega il generatore di O₂; nel frattempo quest'ultimo viene messo in funzione per saturare le tubazioni e il vaso di espansione posto sopra la campana. Si preparano da tre a cinque repliche per ogni materiale più un bianco costituito da una beuta vuota. In tutte le beute la soluzione di cattura (KOH 4N) è introdotta in piccoli contenitori in quantità pari a 10 mL circa. Quando l'apparato è in funzione l'O₂ consumato viene sostituito da quello prodotto dal generatore; all'interno delle beute contenenti i campioni in esame si viene infatti a creare una depressione in seguito all'attività respiratoria che fa risalire il livello della soluzione elettrolitica contenente H₂SO₄ 1N dentro la campana portandola a contatto con l'elettrodo. In tal modo viene riattivato il flusso di O₂ e ripristinata la pressione di partenza, il livello della soluzione elettrolitica dentro la campana ridiscende e il flusso interrompe.

La durata della prova è complessivamente di 3 giorni; ad intervalli di 24 ore le soluzioni di cattura vengono prelevate per la titolazione della CO₂ assorbita e sostituite con aliquote fresche di KOH 4N; la titolazione è effettuata con HCl 4N dopo aggiunta di fenolfaleina come indicatore e di 2 mL di BaCl₂ 2N per far precipitare la CO₂ come BaCO₃. Terminata la prova, si calcolano i valori medi dei risultati dei tre replicati per ogni tesi e del bianco agli intervalli 24, 48 e 72 ore (i meq di KOH ottenuti per il bianco vengono poi sottratti dai meq ottenuti per le singole tesi). Sulla media dei tre valori corretti si calcola quindi l'attività respiratoria del campione espressa come produzione oraria di CO₂ o come consumo orario di O₂ per kg di sostanza secca; la quantità di O₂ è ricavata in base alla misura dell'intensità di corrente elettrica che attraversa il circuito e può quindi essere facilmente rilevata e registrata su computer (per il dettaglio della procedura di calcolo si rimanda alla metodica originale (Ciccotti e Toller, 1990, pp 380-384).

Osservazioni

La metodica descritta presenta gli stessi limiti già citati a proposito del metodo descritto al paragrafo precedente (12.1.1.1) e comuni a tutti i metodi statici.

Altri aspetti problematici, oltre ad una certa complessità nell'allestimento dell'apparecchiatura preposta, risultano, la sottostima dell'indice respirometrico per substrati freschi, per i quali il quoziente respiratorio non può essere assunto pari ad 1 e le esigue quantità utilizzate (pari a circa 25 grammi di sostanza secca), fattore, quest'ultimo, che limita l'applicazione a campioniomogenei di piccola pezzatura. Per contro, tale metodo permette la valutazione dell'attività respiratoria sia in base alla misura della CO₂ prodotta che in base all'O₂ consumato e un maggior precisione dato il numero di repliche previsto.

12.1.2.2 METODO A ELETTRODO SPECIFICO E PER TITOLAZIONE (THE US COMPOSTING COUNCIL, 1997)

Osservazioni preliminari

I metodi citati sono ampiamente diffusi ed utilizzati negli Stati Uniti per la determinazione dell'attività respirometrica dei compost.

Le prime due metodiche descritte determinano la velocità di consumo di ossigeno, rilevando, nel tempo le sue variazioni di concentrazione mediante l'utilizzo di elettrodo specifico. I due metodi si differenziano solo per l'espressione del risultato finale che in un caso è riferito all'unità di peso dei solidi totali (Oxygen Update Rate) e nell'altro all'unità di peso dei solidi volatili biodegradabili (Specific Oxygen Update Rate).

La terza metodica proposta valuta l'indice di respirazione del compost in esame, misurando la velocità di sviluppo della CO₂ dal materiale posto in un incubatrice termostata a temperatura definita, mediante utilizzo di soluzione alcalina di cattura e successiva sua titolazione.

Preparazione del campione

La procedura relativa alle metodiche basate sulla misura del consumo di O₂, prevede una accurata preparazione del campione di compost in esame, il quale deve essere preventivamente privato degli inerti più grossolani ($\varnothing > 4$ mm) e di altri costituenti non biodegradabili. Prima di essere sottoposto al test respirometrico, il campione deve essere portato ad un grado di umidità che consenta l'attività dei microrganismi aerobi, corrispondente all'85-90% della massima capacità di ritenzione idrica. Se il materiale in esame risulta essere troppo secco, si consiglia di umidificarlo fino ad un contenuto di umidità pari al 40-50% con acqua deionizzata (operando su un'aliquota di 600 cm³), dopo averlo uniformemente steso e omogeneizzato manualmente. Durante tale operazione è necessario osservare che non si formino aggregati di materiale di dimensioni eccessive, probabili nel caso in cui il campione risulti troppo bagnato, che potrebbero condurre alla formazione di zone anaerobiche. Terminata l'umidificazione del compost, due aliquote da 300 cm³ ciascuna vengono trasferite in opportuni sacchetti di plastica, i quali vengono successivamente riposti in incubatrice termostata a 37 °C, dotata di sistema di controllo dell'umidità interna. I sacchetti contenenti il compost umido vengono ricoperti con pezze in cotone bagnate, onde evitare l'evaporazione dell'acqua dal materiale in esame attraverso l'apertura del sacchettino stesso. Si pone quindi l'incubatrice in condizioni di alta umidità relativa (circa il 99%) e, a seconda delle condizioni dei campioni di compost testati, si protrae il periodo di incubazione da un minimo di 24 ore ad un massimo di 2 settimane. Allo scopo di controllare l'esistenza di condizioni aerobiche, durante il periodo di incubazione si effettuano periodicamente controlli del materiale per rilevare la presenza di possibili zone anaerobiche (i cattivi odori possono indicarne la pre-

senza), che possono essere eliminate mescolando opportunamente il campione e favorendo di conseguenza l'aerazione. Il periodo di incubazione prima del test respirometrico risulta inoltre essere necessario in quanto permette di rilevare la presenza di funghi saprofiti, condizione favorita in materiali instabili e con alto contenuto in ammoniaca. La presenza di tali organismi influenza la misura dell'attività respiratoria in quanto provoca un aumento della velocità del consumo di ossigeno, motivo per cui risulta necessario un esame che sia in grado di rilevarla ed eventualmente eliminarla.

Nel caso in cui il materiale da sottoporre al test respirometrico risulti invece troppo umido, è consigliato un essiccamento da attuarsi preliminarmente fino al contenuto di umidità desiderata (40-50% sul tal quale).

La terza metodica proposta valuta l'indice di stabilità del compost in esame misurando la velocità di sviluppo della CO_2 dal materiale posto in incubatrice termostata a $37^\circ C$.

La preparazione del campione da sottoporre al test respirometrico consiste in una pre-incubazione per un periodo di 3 giorni a temperatura ambiente, quindi in una standardizzazione del contenuto di umidità ad un valore pari a circa il 50% sul tal quale.

Materiali

Relativamente alle metodiche basate sulla velocità del consumo di O_2 , si utilizzano apparecchiature e reagenti.

Apparecchiature:

- a) elettrodo specifico per la misura di O_2
- b) sistema registrazione automatica dati rilevati, interfacciato con P.C.
- c) incubatrice termostatabile dotata di sistema di controllo dell'umidità
- d) bagno termostatico
- e) vaporizzatore - umidificatore se l'incubatrice termostatabile non è dotata di sistema per il controllo dell'umidità
- f) beute comuni in vetro da 500 mL

La metodica in esame riporta un paragrafo dedicato alla preparazione della beuta e dei componenti ad essa annessi per l'esecuzione del test respirometrico (figura 12.2).

Tale procedura comporta l'utilizzo di materiale vario reperibile in laboratorio (tappi in gomma, tubi in plastica, pipette Pasteur ecc.), adattabile in vario modo, a discrezione dell'operatore, al fine di raggiungere lo scopo preposto.

Reagenti:

- a) Acqua deionizzata
- b) Glicerolo
- c) Sacchetti in plastica per l'incubazione

Relativamente alla metodica che misura l'attività respiratoria in base al quantitativo di CO_2 emesso dal materiale in esame si utilizzano le seguenti apparecchiature:

- a) Incubatrice termostatabile a $35 \pm 2^\circ C$
- b) Becher da 50 mL
- c) Beute da 200 mL per l'incubazione
- d) Contenitori per la respirazione della capacità di 4 litri
- e) Agitatore magnetico
- f) Comune vetreria da laboratorio (matraci tarati, buretta per titolazione ecc.)

e reagenti:

- a) NaOH 1M
- b) BaCl₂ ~ 0,5 N
- c) Soluzione di fenolftaleina (indicatore), preparata sciogliendo 5g di fenolftaleina solida in 500 mL di alcol etilico al 95% o alcol isopropilico e aggiungendo 500 mL di acqua distillata
- d) HCl 0,5 M; questo reattivo deve essere standardizzato dopo la preparazione e successivamente con scadenza mensile per determinare il valore corretto di normalità.

Procedimento

La prova respirometrica viene effettuata in una beuta dotata di tappo in gomma appositamente predisposto per permettere l'ingresso e l'uscita dell'aria dal sistema.

Una quantità di campione preparato come descritto aprededentemente, pari a circa 250 cm³, viene posta nella beuta mentre la rimanente aliquota da 50 cm³ viene utilizzata per la determinazione della sostanza secca (essiccamento a 70 ± 5°C per almeno 24 ore).

L'inizio dell'aerazione avviene dopo aver posto la beuta contenente il campione in bagno termostatico pre-riscaldato a 37°C e regolando il flusso in modo da osservare una bolla al secondo dal tubo in uscita (vedi figura 12.2). Per registrare la variazione nel tempo della concentrazione di O₂ nello spazio di testa della beuta viene utilizzato un elettrodo specifico montato su un tappo in gomma (del tipo utilizzato per l'aerazione); il posizionamento sulla beuta avviene, terminata l'aerazione e senza rimuoverla dal bagno termostatico, dopo aver equilibrato la pressione interna ed esterna con una siringa ipodermica inserita nel tappo in gomma. Le acquisizioni dei dati di concentrazione vengono effettuate ad intervalli di tempo di 1 minuto, per almeno 90 minuti, al fine di costruire la curva ΔO₂ / D t.

La metodica suggerisce, parallelamente alla prova sul campione, una prova in bianco effettuando il test respirometrico su un'aliquota di 250 mL di acqua deionizzata operando secondo la procedura riportata per il materiale in esame.

Poichè la velocità del consumo dell'ossigeno viene espressa in mg O₂ /g s.s.·h o in mg O₂ /g SVB·h la metodica prevede la determinazione, sull'aliquota rimasta da 50 cm³, oltre che della sostanza secca anche dei solidi volatili biodegradabili (essiccamento a 70±5°C e successivo incenerimento a 500±50°C, previa rimozione manuale delle componenti non biodegradabili, secondo la metodica descritta al paragrafo 7).

La terza metodica riportata effettua la determinazione dell'indice di respirazione in sistema chiuso, misurando la velocità di sviluppo della CO₂ dal materiale posto in incubatrice termostata a 37°C.

Il materiale da sottoporre al test respirometrico, come precedentemente accennato nel paragrafo relativo alla preparazione del campione, viene pre-condizionato per un periodo di 3 giorni a temperatura ambiente, quindi portato ad un contenuto di umidità pari a circa il 50% sul tal quale. Una quantità di campione pari a circa 25±2 g viene successivamente posta in beuta da 200 mL parallelamente al trasferimento di 20 mL di NaOH 1N in becher da 50 mL (per materiali particolarmente instabili si consiglia di utilizzare una quantità di NaOH pari a circa 30 mL onde evitare la completa neutralizzazione). Entrambi i contenitori vengono posti in apposito recipiente per la prova respirometrica della capacità di 4 litri, sigillando rapidamente, e ponendo quindi il sistema chiuso in incubatrice termostata a 37°C. Contemporaneamente si prepara un bianco ponendo in recipiente sigillato i 20 mL di NaOH 1N senza il campione di compost.

Durante il periodo di incubazione, la CO_2 che si sviluppa dal materiale in esame in seguito all'attività microbica viene catturata dalla trappola di soda. Una titolazione con HCl 0,5 N (normalizzato mensilmente) del residuo basico permette di determinare la quantità di CO_2 assorbita. La determinazione della CO_2 sviluppata viene eseguita trasferendo la soda in beuta da 200 mL (risciacquando con acqua distillata per un completo recupero), aggiungendo circa 20 mL di soluzione di $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N e fenoltaleina come indicatore, quindi titolando con HCl fino a viraggio dal rosa all'incolore. La durata complessiva del test respirometrico è di 4 giorni. Ogni giorno si provvede a sostituire la soluzione di soda con un'aliquota fresca. La velocità di sviluppo della CO_2 viene espressa in $\text{mg CO}_2 / \text{g SVod}$; è da effettuarsi pertanto, parallelamente al test respirometrico, la determinazione dei solidi totali e dei solidi volatili biodegradabili.

Osservazioni

In generale i metodi proposti presentano i limiti dei metodi statici, anche se in questi casi i metodi tengono conto del Free Air Space a differenza di altri precedentemente illustrati.

Le prime due metodiche descritte prevedono alcune semplici operazioni manuali di allestimento del sistema di misura utilizzando materiale facilmente reperibile in laboratorio, ad eccezione dell'elettrodo specifico e del sistema di registrazione automatico delle concentrazioni di ossigeno.

La stima degli SVB, attraverso la rimozione manuale dei solidi non biodegradabili, inoltre è di difficile determinazione soprattutto per matrici di piccola pezzatura.

L'ultima metodica presa in esame presenta alcuni aspetti favorevoli rispetto alle precedenti soprattutto riguardo la semplicità dell'esecuzione. Ciò nonostante, è da ricordare l'errore nella misura della quantità di gas prodotto dovuto alla CO_2 eventualmente derivante dai carbonati presenti nel compost testato, in seguito alla riduzione di pressione parziale della CO_2 catturata dalla soluzione alcalina, la sottostima dell'indice nel caso di materiali freschi per i quali non può essere assunto un quoziente respiratorio pari a 1, e l'impossibilità di distinguere la CO_2 aerobica ed anaerobica.

12.1.2.3 METODO ELETTROLITICO PIÙ NOTO COME METODO SAPROMAT (FEDERAL COMPOST QUALITY ASSURANCE ORGANIZATION, 1994).

Osservazioni preliminari

Il metodo citato valuta il grado di stabilità di un compost in seguito alla misura del consumo di O_2 in condizioni statiche. Il metodo prevede la generazione per via elettrolitica in continuo, dell'ossigeno consumato.

Preparazione del campione per il test respirometrico

Il materiale da sottoporre alla prova respirometrica viene standardizzato per il contenuto di umidità. A tale scopo, un'aliquota pari a circa 5 litri di sostanza fresca setacciata a dimensioni < 10 mm viene addizionata di acqua fino alle condizioni definite dal termine "pasta satura" (già citato in alcune procedure relative alla determinazione di pH e conducibilità).

Materiali per il test respirometrico

- a) respirometro
- b) bilance

c) stufa a temperatura regolabile.

Procedimento per il test respirometrico

Un'aliquota pari a circa 30-50 grammi di campione precedentemente preparato viene pesata e posta nel recipiente di reazione; il contenitore è quindi posto all'interno del respirometro e immerso in un bagno termostato a 20°C.

Il sistema di acquisizione dei dati di concentrazione di O₂ viene regolato in modo da rilevare un valore ogni 6 ore. La durata totale della prova è di 4 giorni.

Calcolo

Utilizzando un dispositivo (contatore) che misuri il volume dell'acqua prodotta durante il processo ossidativo è possibile risalire alla quantità di O₂ consumata; in particolare, impostando l'apparecchio in modo che si abbia uno scatto del contatore per ogni 166 mL di acqua prodotti, si ha che 1 scatto = 0,166 mg O₂.

La formula per il calcolo della quantità di O₂ consumata dopo 4 giorni, espressa in mg O₂ /g sostanza organica secca diventa la seguente

$$AT_4 = \frac{\text{N}^\circ \text{ scatti del contatore dopo 4 giorni} \times 0,166 \text{ mg}}{(\text{g s.s. introdotta} \times \text{SV in \% s.s.})} \times 100$$

dove

AT₄ è indicata come "attività di scambio" dopo 4 giorni

SV (% ST) è il valore dei solidi volatili ottenuti per perdita all'incenerimento a 550°C.

Osservazioni

Il metodo presenta gli stessi limiti già evidenziati dagli altri metodi statici inoltre l'apparecchiatura è costosa e complessa. Le prove di respirazione vengono svolte su esigue aliquote di campione che rappresentano solo una quota parte (frazione < 10 mm) del totale, ponendo limiti interpretativi dei risultati finali.

12.1.3 Metodi Dinamici

12.1.3.1 METODO DI PROVE (ADANI ET AL., 2000; REGIONE LOMBARDIA, 1999; SCAGLIA ET AL., 2000).

Considerazioni preliminari

L'Indice di Respirazione Dinamico (IRD), viene determinato valutando il consumo di ossigeno richiesto per la biodegradazione delle frazioni fermentescibile contenute nella massa, per unità di tempo. A seconda delle condizioni operative adottate per l'esecuzione del test respirometrico, si definiscono un Indice di Respirazione Reale (IRDR), quando il test viene eseguito su di un campione tal quale così come si presenta al laboratorio, ed un Indice di Respirazione Potenziale (IRDP), determinato su un campione standardizzato per quanto attiene i principali parametri di processo (ciò consente di operare in condizioni controllate a vantaggio della confrontabilità dei risultati derivanti da diversi campioni testati). Il dato respirometrico potrà esprimersi sull'unità di peso della sostanza secca (s.s.), dei Solidi Volatili

(SV), e dei Solidi Potenzialmente Fermentescibili (SPf). Quest'ultima notazione, permette di discriminare tra i solidi volatili "non fermentescibili" (plastiche, gomme) e "fermentescibili", offrendo così un approccio più corretto nella espressione della stabilità per le matrici prima indicate.

Preparazione del campione

Il campione rappresentativo da sottoporsi alla determinazione dell'Indice di Respirazione viene ottenuto seguendo la metodica UNI relativa al campionamento di RDF (UNI, 1992). L'obiettivo è l'ottenimento di un campione rappresentativo da sottoporre al test respirometrico di circa 5-50 litri di materiale tal quale.

Determinazione dell'Indice di Respirazione Dinamico Reale (IRDR)

Su di un campione ottenuto come prima indicato, si procede alla determinazione dell'Indice di Respirazione reale.

Determinazione dell'Indice di Respirazione Dinamico Potenziale (IRDP)

Qualora si volesse determinare l'IRDP, inteso come la misura dell'attività microbiologica in condizioni standardizzate, si procede alla correzione dei seguenti parametri nei limiti di seguito riportati:

- umidità = 75 % capacità idrica massima;
- pH = 6,5 - 7,7;
- densità apparente < 0,65 t m⁻³.

Standardizzazione dell'umidità del campione

Il campione di rifiuto opportunamente preparato ed esattamente pesato (circa 4-5 litri) viene posto in un contenitore (es. un sacchetto in tela) ed immerso in acqua. Dopo circa 12 ore, il campione viene estratto, lasciato sgocciolare per circa 6 ore e pesato. Si ottiene così la stima della capacità idrica massima. La variazione in peso ottenuta, rappresenta la quantità di acqua assorbita dal peso noto di sostanza secca. Il campione da sottoporsi a prova respirometrica (5 - 50 litri) deve presentare un contenuto di acqua pari al 75% della ritenzione idrica massima.

Standardizzazione del pH del campione (se il valore riscontrato non rientra nel range indicato)

Il pH del materiale da sottoporsi ad analisi, viene corretto durante il riумettamento della massa essiccata utilizzando soluzioni acquose acide (acidosolforico) o basiche (bicarbonato di calcio) diluite.

Standardizzazione della densità apparente (se il valore riscontrato non rientra nel range indicato)

Vengono utilizzati "bulking agent" biologicamente inerti.

Materiali

Il test di respirazione viene effettuato in un "respirometro aerobico a flusso continuo" del tipo illustrato in Figura 12.3.

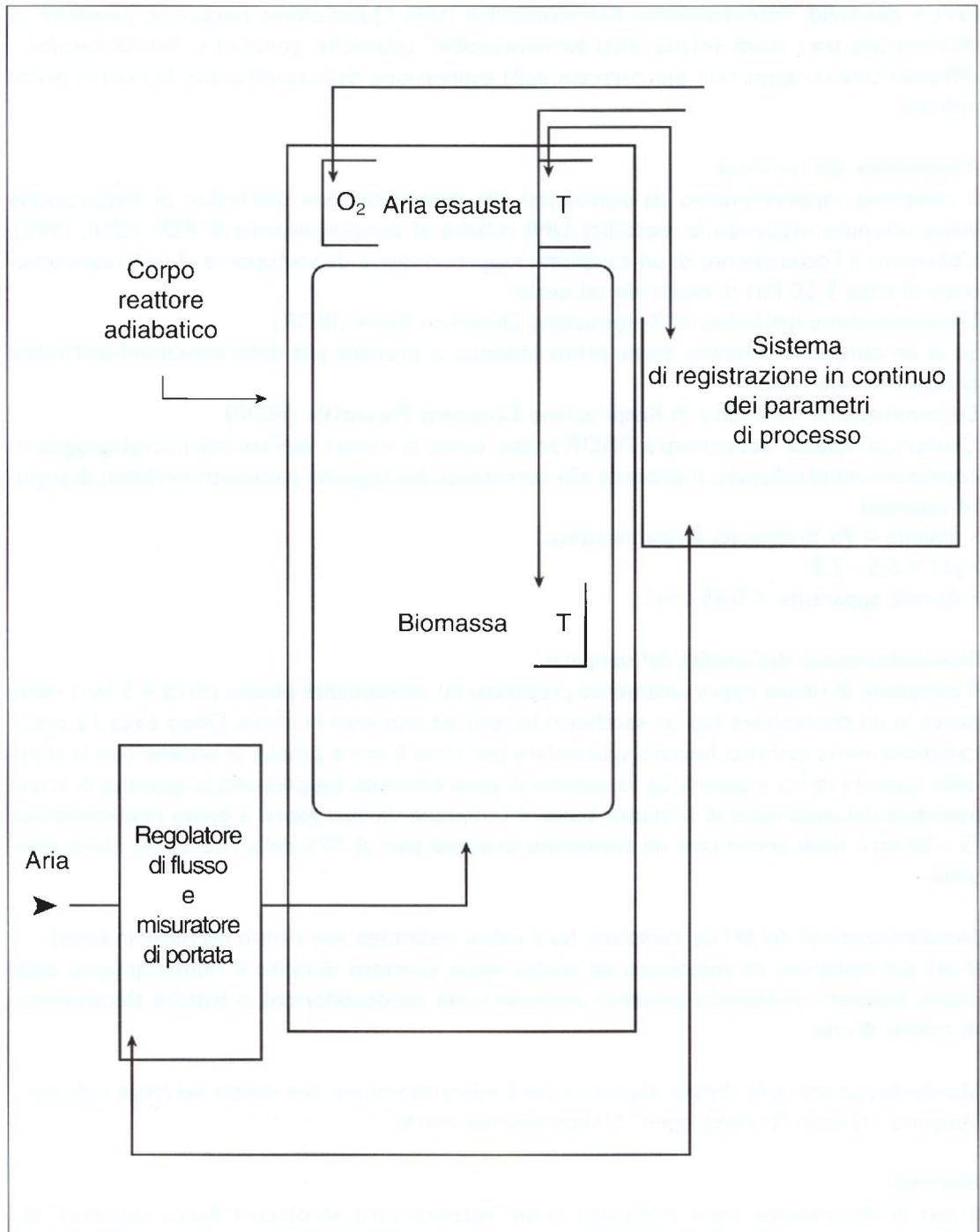


Fig. 12.3 Schema del respirometro aerobico

Il respirometro consta di:

- corpo reattore adiabatico la cui capacità, espressa in litri, sarà pari alla dimensione media del campione da analizzare, espressa in millimetri (per esempio, per un campione di dimensioni medie pari a 10 mm, il volume del reattore è pari a 10L)
- sistema di aerazione munito di regolatore di flusso e misuratore di portata;
- sistema di rilevamento in/out delle concentrazioni di ossigeno;
- sonda termometrica per la misura della temperatura esterna ed interna alla biomassa in fermentazione;
- sistema di registrazione in continuo di: concentrazione di ossigeno, temperature e portate d'aria.

Procedimento

L'Indice di Respirazione Dinamico (IRD) viene determinato quantificando il consumo orario di ossigeno del materiale da testare mediante l'utilizzo di un respirometro a flusso continuo di aria come prima indicato. Il campione preparato, viene posto nel respirometro e sottoposto ad aerazione continua adottando flussi d'aria tali da garantire valori di concentrazione di ossigeno nell'aria in uscita dal respirometro superiori al 14 % (v/v). La prova viene condotta tenendo il campione in osservazione nel fermentatore per un periodo compreso tra 1 e 4 giorni a seconda della durata della fase di lag, rilevando in automatico il valore dell'indice ad intervalli di 2 ore.

Calcolo

La misura della quantità di ossigeno consumato per l'attività biologica aerobica, viene desunta dalla differenza di concentrazione di ossigeno tra l'aria in ingresso ed in uscita dal respirometro, e calcolata con la seguente espressione:

$$IRD_i \text{ (mg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ SV h}^{-1}) = Q \times h \times (O_{2i} - O_{2f}) \times Vg^{-1} \times 31,98 \times 10 \times SV^{-1} \times h^{-1}$$

dove:

IRD_i = Indice di respirazione istantaneo

Q = portata aria (L h⁻¹);

(O_{2i} - O_{2f}) = differenza di concentrazione dell'ossigeno in ingresso ed in uscita dal respirometro (% v/v)

Vg = volume occupato da una mole di gas. Assumendo il valore standard per T₁ = 273,15 K e P₁ = 1 atm pari a Vg₁ = 22,4 L mole⁻¹, il valore corretto di Vg (Vg₂) alla temperatura T₂ viene calcolato con la seguente espressione: Vg₂ = (Vg₁ × T₂ / T₁) dove T rappresenta la temperatura in gradi Kelvin.

31,98 = peso molecolare dell'ossigeno (gr mole⁻¹);

10 = coefficiente moltiplicativo;

SV = solidi volatili (kg). Il dato dell'attività biologica aerobica può essere espresso anche

sulla sostanza secca (o solidi totali, ST) o sui solidi potenzialmente fermentescibili (SPf).

h = durata della misura in ore.

L'IRD viene calcolato come media dei 12 valori degli indici istantanei relativi alle 24 ore durante le quali la respirazione della biomassa è più elevata.

Il dato finale potrà essere espresso sull'unità di peso adottando:

- kg ST (solidi totali);
- kg SV (solidi volatili);
- kg SPf (solidi potenzialmente fermentescibili).

Osservazioni

La metodica descritta opera in condizioni tali da simulare il più possibile la realtà in cui i substrati testati vengono a trovarsi durante il ciclo di trattamento biologico.

L'aerazione continua cui il materiale è soggetto per l'intera durata della prova rappresenta indubbiamente il punto di forza della procedura, impedendo che la concentrazione di O₂ ed i fenomeni che limitano la diffusione e la dispersione dell'ossigeno possano divenire fattori limitante. Il principio di misura del consumo dell'indice respirometrico di tipo dinamico, essendo basato sulla misura della differenza di concentrazione dell'ossigeno del flusso d'aria in ingresso ed in uscita dal reattore, consente di svincolarsi dalle dimensioni del reattore stesso, ottenendosi un'ottima riproducibilità della misura anche utilizzando reattori di dimensione diverse (da 10 a 50 L), inoltre non si pongono i problemi relativi al calcolo del FAS.

L'utilizzo per determinate categorie di rifiuti ad elevata eterogeneità ($\phi = 5$ cm), di reattori di capacità non inferiore a 50 litri, permette di utilizzare aliquote di campione di una certa entità (5-50 litri di materiale), a vantaggio di una maggior rappresentatività e quindi rappresentatività della misura.

12.1.3.2 METODO ASTM (ASTM, 1996)

Considerazioni preliminari

La metodica citata, risulta in linea di principio simile a quella prima riportata (metodo DiPROVE, cfr 12.1.3.1).

Differenze significative fanno riferimento alla presenza di tre trattamenti in tre repliche (per un totale di 9 campioni di circa 2-5 litri ognuno), in particolare: un campione da testare, un bianco (compost stabilizzato) ed un riferimento positivo (compost stabilizzato addizionato di cellulosa cristallina). Inoltre, le concentrazioni minime di ossigeno risultano pari al 6 % (v/v) mentre la temperatura viene fissata a 58 °C \pm 2.

Viene utilizzata aria compressa in loco di un ventilatore. Ciò necessita la normalizzazione della portata d'aria erogata alla pressione ambiente. In particolare per il calcolo dell'indice respirometrico si usa la seguente espressione:

$$V_1 = O_{2i} - O_{2e} \times F \times D t$$

Dove:

V_1 = consumo cumulato di ossigeno (litri)

O_{2i} = concentrazione di O_2 dell'aria in ingresso

O_{2e} = concentrazione di O_2 dell'aria in uscita

F = flusso d'aria (litri/h)

Δt = tempo di misura

Il volume di ossigeno consumato viene corretto alle condizioni di temperatura e pressioni esistenti con le seguenti equazioni:

$$V_2 = V_1 \times T_2/T_1 \times P_1/P_2$$

Dove:

V_2 = consumo cumulato di O_2 alle condizioni standard (litri)

T_2 = temperatura standard (273 °K)

T_1 = temperatura ambiente (°K)

P_1 = pressione ambiente (atm)

P_2 = pressione standard (1 atm)

Il consumo di ossigeno in grammi viene infine calcolato con la seguente espressione:

$$C = V_2 \times (32 / 22,414)$$

Dove:

32 = peso molecolare O_2 (gr)

22,414 = volume di una mole (litri)

Osservazioni

Nonostante il metodo presenti tutti pregi dei metodi dinamici, così come concepito risulta piuttosto complesso, soprattutto per l'applicazione routinaria.

12.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dell'indice di respirazione

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- principio della misura (determinazione del consumo di O_2 o della produzione di CO_2)
- preparazione del campione
- aliquota di campione
- durata della prova
- tecnica di misura

secondo lo schema indicato in **tabella 12.1**

Tabella 12.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dell'indice di respirazione

| | Metodica | Principio della misura | Preparazione del campione | Aliquota di campione | Durata della prova | Tecnica di misura |
|----------------|---|--|---|---|----------------------------------|--|
| METODI STATICI | Metodo manometrico (Regione Piemonte, 1998) | velocità del consumo di O ₂ | determinazione della capacità di ritenzione idrica e standardizzazione del campione in esame ad un contenuto di umidità pari all'80% della capacità di ritenzione idrica | 1 kg | circa 3 giorni | Metodo manometrico a volume costante. Misura indiretta in seguito alla quantificazione della depressione che si forma in seguito al consumo di O ₂ in un sistema chiuso ed eliminazione dell'interferenza della CO ₂ mediante trappola alcalina |
| | Metodo manometrico (UNI, 1998) | velocità del consumo di O ₂ | Come metodica Regione Piemonte | 1 kg | circa 3 giorni | come metodica Regione Piemonte |
| | Metodo di titolazione /elettrochimico (Ciccotti e Toller, 1990) | velocità del consumo di O ₂ o di produzione di CO ₂ | Come metodica Regione Piemonte | quantità di campione umidificato pari a circa 25 grammi di sostanza secca | 3 giorni | Metodo a pressione e volume costante. Determinazione indiretta del consumo di O ₂ in seguito alla misura della corrente elettrica passante nel circuito del sistema elettrolitico che produce O ₂ . Determinazione diretta della CO ₂ prodotta a mezzo di cattura con trappola alcalina e successiva titolazione. |
| | Metodo ad elettrodo specifico e di titolazione (US Composting Council, 1997) | a) velocità del consumo di O ₂ sull'unità di peso dei solidi totali (OUR, oxygen uptake rate). b) velocità del consumo di O ₂ sull'unità peso dei solidi volatili biodegradabili (SOUR, specific oxygen uptake rate). c) velocità di produzione di CO ₂ | a) e b) umidificazione del campione fino ad un contenuto d'acqua pari all'85-90% della massima capacità di ritenzione idrica e successiva acclimatazione in incubatrice termostata a 37°C (da un minimo di 1 giorno a un massimo di 2 settimane) per il controllo e il mantenimento di condizioni aerobiche nel campione c) acclimatazione del campione in incubatrice termostata a temperatura ambiente per 3 giorni e condizionamento ad un contenuto di umidità pari a circa il 50% sul tal quale | a e b) 250 cm ³ c) 25 grammi campione umidificato | a) e b) 90 minuti c) 4 giorni | a) e b) Misura diretta del consumo di ossigeno in seguito all'utilizzo di un elettrodo specifico. La metodica misura la variazione di concentrazione di O ₂ nello spazio libero del "reattore" sottoposto, in precedenza ad aerazione. c) Determinazione diretta della CO ₂ prodotta a mezzo di cattura con trappola alcalina e successiva titolazione. |

Tabella 12.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dell'indice di respirazione

| | Metodica | Principio della misura | Preparazione del campione | Aliquota di campione | Durata della prova | Tecnica di misura |
|------------------------|---|--|---|----------------------|--------------------|--|
| METODI STATICI | Metodo SAPROMAT (FCQAO, 1994) | consumo di O ₂ sull'unità di peso dei solidi volatili | standardizzazione del contenuto di acqua al valore di umidità corrispondente alle condizioni della "pasta satura" (vedi metodiche pH e conducibilità) | 30-50 grammi | 4 giorni | Determinazione indiretta del consumo di ossigeno in base alla misura del volume di ossigeno prodotto dal generatore acqua prodotto durante il processo ossidativo |
| METODI DINAMICI | Metodo DiPROVE (Adani et al., 2000; Regione Lombardia, 2000; Scaglia et al., 2000) | velocità del consumo di O ₂ | determinazione della capacità di ritenzione idrica e standardizzazione del campione in esame ad un contenuto di umidità pari al 75% della capacità di ritenzione idrica Standardizzazione, se necessaria, dei valori di pH (6,5-7,7) e di densità apparente (< 0,65 t mc ⁻¹) | 5-50 litri | 1-4 giorni | Determinazione diretta del consumo di ossigeno effettuata con un respirometro aerobico a flusso continuo in condizioni standard (58 °C); la misurazione delle concentrazioni di O ₂ in ingresso e in uscita dal respirometro avviene a mezzo di elettrodo specifico |
| | Metodo ASTM (ASTM, 1996) | velocità del consumo di O ₂ | Preparazione di un bianco e di un riferimento positivo | 2-5 L | almeno 4 giorni | Determinazione diretta del consumo di ossigeno effettuata con un respirometro aerobico a flusso continuo in condizioni standardizzate (58 °C); la misurazione delle concentrazioni di O ₂ in ingresso e in uscita dal respirometro avviene a mezzo di elettrodo specifico |

12.3 Riferimenti bibliografici

- Adani, F., Genevini, P.L., e Tambone, F. 1995. A new index of organic matter stability. *Compost Science & Utilization*, 3: 25-37.
- Adani, F., Genevini, P.L., Gasperi, F., Zorzi, G. 1997. Organic Matter Evolution Index (OMEI) as a measure of composting efficiency. *Compost Sci. Util.*, 5 (2), 25-37.
- Adani, F. e Tambone, F., 1998. In : P.L. Genevini (eds.) *Evoluzione della componente organica*, Fondazione Lombardia per l'Ambiente, pp. 75-119.
- Adani, F., Tambone, F., Scaglia, B., Genevini, P.L. (2000): *Stabilità Biologica - report*: <http://users.unimi.it/~ricicla/ricicla.htm>.
- ASTM. 1992. Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions. American Society for testing and materials , D 5338 – 92.
- ASTM. 1996. Standard test method for determining the stability of compost by measuring oxygen consumption. American Society for testing and materials , D 5975– 96.

- Ciccotti, A.M., Toller, G. 1990. Rassegna bibliografica di metodi respirometrici e descrizione di un semplice apparecchio per la misura dell'attività respiratoria di compost e terreni. *Acqua Aria*, 4: 377-384.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino, pp. 89-91
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. *Methods Book for the Analysis of Compost*.
- Genevini, P.L., Adani, F., e Villa, C. 1997. Rice hull degradation by co-composting with dairy cattle slurry. *Soil Science and Plant Nutrition*, 43 (19): 135-147.
- Iannotti, D. F., Toth, L., e H.A.J. Hoitink. 1992. Compost stability. *BioCycle*, November 62-66.
- Lasaridi, K.E., Stentiford, E.I. 1996. Respirometric techniques in the context of compost stability assessment: principles and practice. In: de Bertoldi, P. Sequi, B. Lemmes and T. Papi (eds). *The Science of Composting*, Blackie Academic & Professional, London, pp. 567-576.
- Müller W., Fricke, K., Vogtmann, H. 1998. Biodegradation of organic matter during mechanical biological treatment of MSW. *Compost Science & Utilization*, 6 (3): 42-52.
- Naganawa, T., Kyuma K., Yamamoto, H e Tatsuyama, K.. 1990. Automatic measurement of CO₂ evolution in multiple samples in small chambers. *Soil Sci. Plant Nutr.* 36 (1): 141-143.
- Nappi, P., Vincenzino, E., Barberis, R. 1990. Criteri per la valutazione della qualità del compost. *AcquaAria* 3: 261-268.
- Nicolardot, B., Germon, J. C., Chaussod, R. e Catroux, G. 1982. Une technique simple pour déterminer la maturité des compost urbains. *Compost Information*, 10: 2-4.
- Paletski, W.T., Young, J.C. 1995. Stability measurement of biosolids compost by aerobic respirometry. *Compost Science & Utilization*, 3 (2): 16-24.
- Regione Lombardia. 1999. Studio degli impianti di produzione di compost e definizione delle corrispondenti linee guida. Approvato nella seduta del Comitato Tecnico, ex art. 17 l.r. 94/80 del 6/4/1999, e nella seduta del CRIAL ex art. 1 l.r. 35/84 in data 12/5/1999.
- Regione Piemonte. 1998. Metodi di analisi dei compost-Determinazioni chimiche, fisiche, biologiche, microbiologiche e analisi merceologica dei rifiuti. Regione Piemonte-Assessorato all'ambiente (ed.), pp. 89-91
- UNI. 1998. Compost- Classificazione, requisiti e modalità di impiego. Metodo 10780. 1 edizione.
- Scaglia, B., Tambone, F., Genevini, P.L., Adani, F. 2000. Respiration Index Determination: A Dynamic And Static Approach. *Compost Science & Utilization*, 8 (2), 90-98..
- UNI. 1992. Combustibili solidi minerali ricavati da rifiuti urbani (RDF)-Indicazioni di base per il campionamento sistematico dei combustibili. UNI-ottobre 1992, n. 9903, parte 3a
- The U.S. Composting Council. 1997. Respirometry. In : P.B. Leege and W.H. Thompson (eds.) *Test methods for the examination of composting and compost*, The U.S. Composting Council, Bethesda, Maryland USA, pp. 9-165/9-194.
- Van Der Werf, H. e Verstraete, W. 1987. Estimation of active soil microbial biomass by mathematical analysis of respiration curves: development and verification of the model. *Soil Biol. Biochem.*, 19 (3): 253-260.
- Wiemer, K. E., Kern, M. 1996. Mechanical-Biological Treatment of residual waste based on the dry stabilize method. In: *Abfall-Wirtschaft* (eds), M.I.C. Baeza-Verlag publisher Witzhausen, Germany.

13. Azoto totale

13.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione dell'azoto totale sono di seguito elencati:

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino. In seguito, **Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998.**
- Norma UNI n. 10780 - Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998 - Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego. In seguito, **Norma UNI n. 10780, 1998.**
- Deliberazione del Comitato interministeriale, 27 luglio 1984 (Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del decreto del Presidente della Repubblica 10 settembre 1982, n.915, concernente lo smaltimento dei rifiuti), pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n. 253 del 13 settembre 1984. In seguito, **D.C.I., 27 luglio 1984.**
- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. Vol.3. Parametri chimico-fisici. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985).**
- Decreto Ministeriale del 24 marzo 1986. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U n. 180 del 5 agosto 1986. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986.**
- **Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo**, Ministero delle politiche agricole e forestali, DM 13 Settembre 1999.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997.**
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost ,Germany. In seguito, **FCQAO, Germany, 1994.**
- Proposta di norma CEN prENI 3654-1 per caratterizzazione di ammendanti e terreni di cultura (Soil improvers and growing media), Parte I, Metodo di Kjeldahl modificato. In seguito, Proposta di norma CEN prENI 3654-1, 1999.
- Proposta di norma CEN prENI 3654-2 per caratterizzazione di ammendanti e terreni di cultura (Soil improvers and growing media) Metodo Dumas. In seguito, Proposta di norma CEN prENI 3654-2, 1999

13.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dell'azoto totale

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- principio della determinazione
- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- modalità della mineralizzazione
- tecnica di misura

secondo lo schema indicato in **tabella 13.1.**

Tabella 13.1- Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dell'azoto totale

| Metodica | Principio della determinazione | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della mineralizzazione | Tecnica di misura |
|--|---|---|---|---|---|
| Regione Piemonte, 1998 | Mineralizzazione per digestione con H_2SO_4 conc. in presenza di catalizzatore e distillazione con metodo Kjeldahl | Determinazione su campione fresco tal quale | 2,00 grammi | Addizione di 25 mL di H_2SO_4 conc. e 0,5 g di miscela selenica come catalizzatore, riscaldamento e mantenimento della miscela di reazione all'ebollizione fino a liquido incolore e residuo bianco-grigio. | L'azoto ammoniacale formatosi in seguito alla mineralizzazione viene distillato in ambiente alcalino mediante apposita apparecchiatura Kjeldahl e catturato da una soluzione acquosa di acido borico all'1%; la quantità di N ammoniacale viene ricavata per titolazione diretta con H_2SO_4 0,1 N. |
| Norma UNI, n. 10780, 1998 | Mineralizzazione per digestione con H_2SO_4 conc. in presenza di catalizzatore e distillazione con metodo Kjeldahl | Determinazione su campione fresco tal quale | 2,00 grammi | Addizione di 25 mL di H_2SO_4 conc. e 0,5 g di miscela selenica come catalizzatore, riscaldamento e mantenimento della miscela di reazione all'ebollizione fino a liquido incolore e residuo bianco-grigio. | L'azoto ammoniacale formatosi in seguito alla mineralizzazione viene distillato in ambiente alcalino mediante apposita apparecchiatura Kjeldahl e catturato da una soluzione acquosa di acido borico all'1%; la quantità di N ammoniacale viene ricavata per titolazione diretta con H_2SO_4 0,1 N. |
| D.C.I., 27 luglio 1984 Riferim. bibliografico: WHO International reference centre for wastes disposal CH, 8600 Dubendorf, Switzerland | Mineralizzazione per digestione con H_2SO_4 conc. e distillazione con metodo Kjeldahl | | | | |
| Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985) | Riduzione di NO_3 e NO_2 a NH_4^+ con polvere di cromo in ambiente acido, mineralizzazione per digestione con H_2SO_4 conc. in presenza di catalizzatore e successiva distillazione con metodo Kjeldahl | Determinazione su campione fresco tal quale, acidificato a $pH < 3$ in caso l'analisi non venga eseguita immediatamente | Quantità di campione tale che contenga circa 10 mL di azoto | Attacco riducente in presenza di cromo in polvere in ambiente acido per acido cloridrico e successiva digestione con 50 mL di soluzione digerente (contenente K_2SO_4 e sale di mercurio in ambiente acido per acido solforico) fino a scomparsa dei fumi bianchi | L'azoto ammoniacale formatosi in seguito alla mineralizzazione viene distillato in ambiente alcalino mediante apposita apparecchiatura Kjeldahl e catturato da una soluzione contenente 25 mL di H_2SO_4 0,05 N in 75 mL di acqua; la quantità di N ammoniacale viene ricavata per titolazione dell'acido solforico in eccesso con soluzione di sodio idrossido 0,05 N. |

Tabella 13.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dell'azoto totale

| Metodica | Principio della determinazione | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della mineralizzazione | Tecnica di misura |
|--|---|---|--|--|---|
| Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999 | <p>a) Mineralizzazione con H_2SO_4 conc. e acqua ossigenata e distillazione con metodo Kjeldahl.</p> <p>b) Determinazione dell'azoto totale mediante analizzatore elementare gascromatografico</p> | <p>a) Essiccamento all'aria, macinazione e setacciatura fino a dimensioni <2 mm</p> <p>b) Essiccamento all'aria, macinazione e setacciatura fino a dimensioni <0,5 mm</p> | <p>a) 2,5 grammi</p> <p>b) Aliquote da 15 a 20 mg</p> | <p>a) Addizione di 11 mL di H_2SO_4 conc. e 4mL di H_2O_2, ebollizione per 30 minuti, raffreddamento, ulteriore aggiunta di H_2O_2 ed ebollizione per altri 30 minuti. Al termine dell'attacco, raffreddamento e travaso quantitativo in matraccio tarato da 250 mL portando a volume con H_2O.</p> <p>b) Combustione a ~1800 °C in atmosfera arricchita di O_2, convogliamento in forno di riduzione per la trasformazione degli ossidi di azoto in N_2 elementare quindi separazione dei singoli componenti la miscela gassosa mediante passaggio in colonna cromatografica</p> | <p>a) L'azoto ammoniacale formatosi in seguito alla mineralizzazione viene distillato in ambiente alcalino mediante apposita apparecchiatura Kjeldahl e catturato da una soluzione contenente 50 mL di H_2SO_4 0,01 M; la quantità di N ammoniacale viene ricavata per titolazione dell'acido solforico in eccesso con soluzione di sodio (o potassio) idrossido 0,02 M.</p> <p>c) L'analisi quantitativa di N_2 prodotto in seguito a combustione viene effettuata mediante analizzatore elementare gascromatografico dotato di rivelatore a conducibilità termica.</p> |
| US.TMECC, 1997 | <p>a) Mineralizzazione per digestione con H_2SO_4 conc. in presenza di catalizzatore con o senza preventiva riduzione per aggiunta di acido salicilico e sodio tiosolfato</p> <p>b) Determinazione dell'azoto totale mediante combustione (metodo DUMAS)</p> | <p>a) Essiccamento all'aria, macinazione a polvere fine e rimozione degli inerti</p> <p>b) come indicato al punto a).</p> | <p>a) Aliquote da 150 a 250 mg</p> <p>b) Quantità consigliate dallo specifico strumento in uso</p> | <p>a) Senza riduzione: addizione di 3,5 mL di H_2SO_4 conc. e di un pastiglia di catalizzatore (contenente K_2SO_4 e Se), riscaldamento fino a ~ 400°C fino a liquido incolore.</p> <p>Con riduzione: aggiunta di 75 mg di acido salicilico nel provettone già contenente campione + H_2SO_4 conc.; dopo riposo di 12-18 ore, aggiunta di 500 mg di sodio tiosolfato alla miscela di reazione e riscaldamento fino a 320°C fino a scomparsa di schiume.</p> <p>Segue un raffreddamento della miscela fino a ~ 240°C, l'aggiunta della pastiglia di catalizzatore e il completamento della digestione fino a liquido incolore</p> <p>b) Riscaldamento del campione con CuO a temperature > 600°C in corrente di CO_2 purificata, convogliamento dei gas prodotti su Cu ad altissima temperatura per ridurre gli ossidi di azoto a N_2, quindi su CuO per convertire CO a CO_2.</p> | <p>a) La determinazione dell'ammonio formatosi in seguito alla mineralizzazione viene effettuata mediante metodo colorimetrico. La misura si basa sulla reazione dell'ammonio con sodio salicilato, sodio nitroprussiato e sodio ipoclorito in ambiente basico; si forma un complesso verde smeraldo la cui assorbanza viene misurata a 660 nm e la concentrazione di ammonio ricavata da una curva di calibrazione standard.</p> <p>b) Misurazione del volume di N_2 prodotto in seguito alla combustione con nitrometro dopo assorbimento della CO_2 prodotta con soluzione alcalina.</p> |

Tabella 13.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dell'azoto totale

| Metodica | Principio della determinazione | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della mineralizzazione | Tecnica di misura |
|--|---|--|--|---|--|
| FCQAO, Germany, 1994 | Mineralizzazione per digestione con H ₂ SO ₄ conc. in presenza di catalizzatore e distillazione con metodo Kjeldahl | Essiccamento a 105°C del materiale fresco non setacciato e successiva macinazione a dimensioni < 0,25 mm | 250 mg e inferiori a seconda del contenuto atteso di azoto | Addizione di 15 mL di H ₂ SO ₄ concentrato e una pastiglia di catalizzatore Kjeldahl (o miscela selenica), riscaldamento fino a 360°C e prosecuzione dell'attacco fino a liquido incolore | Dopo digestione si distilla il mineralizzato mediante apposita apparecchiatura Kjeldahl previa basificazione con NaOH al 40%, quindi si titola l'ammoniaca fissata da una soluzione di acido bórico con soluzione di HCl (0,1 o 0,01 M). |
| Proposta di norma CEN prEN 13654-1:1999 | Mineralizzazione per digestione con H ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ in presenza di catalizzatore e determinazione dell'azoto per distillazione o per via spettroscopica | a) Essiccamento a 75°C se presente ammoniaca utilizzare campione tal quale b) Se il campione è fresco deve essere setacciato a dimensioni < 5 mm. | a) Da 0,2g – 1g a seconda del contenuto atteso di azoto b) 20 g | a) Aggiungere 4 mL di soluzione di acido salicilico/ac.solforico lasciare a riposo diverse ore, aggiungere 0,5 g di tiosolfato di sodio e scaldare per la digestione b) Aggiungere acido salicilico/ac.solforico lasciare a riposo diverse ore, aggiungere tiosolfato di sodio (0,5 per 4 mL di acido utilizzato) e scaldare per la digestione | a) e b) Dopo l'aggiunta del catalizzatore solfato di rame, digerire per un tempo > 5 h assicurandosi che la T non superi i 400°C; la determinazione dell'azoto può essere fatta secondo le diverse tecniche analitiche. |
| Proposta di norma CEN prEN 13654-2:1999 | Ossidazione a 900°C con O ₂ gassoso | Preparazione del campione secondo la norma EN 13040 | La quantità da prelevare dipende dal contenuto totale di azoto | | Combustione in apparecchiatura di Dumas alla temperatura di 900°C, collegata ad un analizzatore di azoto gassoso. |

Dalla tabella 13.1 è possibile osservare come la fase di digestione della matrice con H₂SO₄ concentrato sia comune a tutte le metodiche esaminate, senza differenze di rilievo nella procedura (l'unica rilevabile, è l'utilizzo di H₂O₂ e l'omissione del catalizzatore nella metodica riportata dai "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo").

Una particolarità importante da evidenziare è l'introduzione nella digestione di un preventivo attacco con agenti riducenti, riportato solo dai "Metodi analitici per i fanghi" (IRSA-CNR, gennaio 1985) e dalla US.TMECC (1997). Tale operazione, come descritto nei paragrafi precedenti, consente di includere nella determinazione dell'azoto totale anche le forme di azoto negli stati ossidati (+3, +5); la riduzione ne provoca la conversione ad azoto ammoniacale permettendo la successiva misura del loro contenuto unitamente all'azoto ammoniacale proveniente dalla mineralizzazione dell'azoto organico e a quello per natura presente nella matrice analizzata.

I "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo", 1999 e la US.TMECC, 1997 riportano due procedure per la determinazione dell'azoto totale mediante combustione; alla fase di riscaldamento del campione ad altissima temperatura segue, in entrambi i casi, una fase di riduzione, volta a convertire gli ossidi di azoto a N₂ elementare, che viene quindi misurato mediante specifica strumentazione.

Per quanto riguarda il pretrattamento del campione, i "Metodi di analisi dei compost",

Regione Piemonte, 1998, la norma UNI n.10780, 1998 e i "Metodi analitici per i fanghi", IRSA-CNR, 1985, operano sul materiale fresco tal quale; questo particolare è essenziale ai fini della determinazione delle forme azotate in quanto quelle maggiormente volatili (quali l'azoto ammoniacale) vengono perse per essiccamento del campione sia all'aria che, a maggior ragione, a 105°C. Le metodiche che operano su materiale essiccato effettuano anche la macinazione sino a fine granulometria, eccetto nel caso della digestione a umido riportata per i suoli (in cui si setaccia il campione fino a dimensioni minori di 2mm).

Le aliquote di campione utilizzate nelle varie determinazioni variano da 2,5 grammi a pochi milligrammi a seconda del tipo di matrice e della metodologia impiegata.

Riguardo le modalità della mineralizzazione, le procedure che effettuano la digestione con H₂SO₄ concentrato in presenza di catalizzatore (al selenio o al mercurio) operano mantenendo la miscela di reazione all'ebollizione (T= 360-400°C) fino a scomparsa dei fumi bianchi e fino a che il liquido appare incolore e il residuo bianco-grigio.

Le metodiche nazionali esaminate e la metodica della FCQAO, 1994 effettuano la determinazione dell'azoto ammoniacale formatosi in seguito alla mineralizzazione mediante distillazione con apparecchiatura Kjeldahl e cattura da parte di soluzioni acide.

La misura del contenuto di azoto ammoniacale viene effettuata in modo differente a seconda del tipo di soluzione di cattura utilizzata. Si effettua una titolazione diretta con H₂SO₄ o HCl di opportuna normalità nel caso in cui si utilizzi la soluzione di acido bórico ("Metodi di analisi dei compost", la norma UNI n. 10780, 1998, e FCQAO, 1994) oppure una titolazione di ritorno con NaOH nel caso in cui si utilizzi un eccesso di H₂SO₄ di titolo noto e in quantità definita ("Metodi analitici per i fanghi", IRSA-CNR, 1985 e "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo", 1999). La US.TMECC (1997) si differenzia dalle rimanenti metodiche in quanto effettua la determinazione dell'azoto ammoniacale sulla soluzione proveniente dalla digestione secondo metodo colorimetrico.

13.3 Metodica proposta: determinazione dell'azoto totale con metodo Kjeldahl (NTK)

13.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta intende descrivere una semplice procedura per la determinazione dell'azoto totale (NTK) nei compost prelevati nelle diverse fasi di maturazione.

Il principio su cui si basa è quello sfruttato dalla metodica Kjeldahl classica, in cui il materiale in esame viene completamente mineralizzato per attacco acido con acido solforico concentrato in presenza di catalizzatore; il residuo mineralizzato viene sottoposto a distillazione previa basificazione allo scopo di liberare l'ammoniaca prodottasi in seguito alla digestione, la quale viene catturata da una soluzione di acido bórico, quindi titolata con acido solforico di opportuna normalità.

Il metodo descritto non prevede il trattamento preliminare con agente riducente pertanto l'azoto totale che viene misurato si intende dato dalla somma dell'azoto organico più l'azoto ammoniacale.

13.3.2 Preparazione del campione

La determinazione di NTK utilizza il materiale fresco pertanto prevede unicamente una omogeneizzazione manuale del campione da effettuarsi prima di prelevare l'aliquote da sottopor-

re ad attacco acido, con riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

13.3.3 Materiali e reagenti

- a) Bilancia (precisione $\pm 0,01$ g)
- b) Apparato completo Kjeldahl (provettoni, mineralizzatore, distillatore)
- c) Buretta o titolatore automatico
- d) Bicchieri per titolazione
- e) H_2SO_4 concentrato (al 96%, $d= 1,84$)
- f) Catalizzatore: pastiglie Kjeldahl
- g) NaOH 40%
- h) H_3BO_3 , soluzione 20 g/L
- i) H_2SO_4 0,1N per la titolazione
- l) indicatore per ammoniaca (preparato sciogliendo 0,1 g di rosso metile e 0,2 g di verde di bromocresolo in 100 mL di alcool etilico al 95%)
- m) acqua distillata

13.3.4 Procedimento

Si pesa un'aliquota di campione fresco pari a circa 2-5 grammi (in funzione dell'umidità) in provettone Kjeldahl, variando la quantità scelta in base alle caratteristiche della matrice da sottoporre all'analisi. Si aggiungono 25 mL di H_2SO_4 al 96% e una pastiglia Kjeldahl. Si sistema il provettone sull'apposito mineralizzatore multiposto e si inizia gradualmente il riscaldamento allo scopo di impedire una reazione troppo violenta. Si innalza quindi la temperatura sino a circa $380^\circ C$ mantenendo la miscela in ebollizione e continuando l'attacco sino a che il residuo solido non appare bianco-grigiastro e il liquido incolore. A tal punto la mineralizzazione può considerarsi terminata; eventualmente, si consiglia di proseguire l'attacco per un certo tempo per avere la certezza della completa distruzione della matrice analizzata. Dopo raffreddamento, si riprende il contenuto del provettone con acqua distillata e si collega all'apparato Kjeldahl per la distillazione in corrente di vapore. Si basifica con 30-40 mL di NaOH al 40% mediante l'apposito dosatore e si inizia la distillazione raccogliendo il distillato che fuoriesce dalla canna di raccolta in un bicchiere per titolazione o comune beuta, contenenti 50 mL di soluzione di H_3BO_3 al 2%. Si prosegue la distillazione fino a un volume di circa 200 mL quindi si procede a titolare l'ammoniaca fissata dall'acido borico con H_2SO_4 0,1N (se la titolazione viene effettuata manualmente si aggiungono 2 gocce di indicatore).

L'ammoniaca può essere distillata anche in solo H_2SO_4 0,1 N e l'eccesso di H_2SO_4 retrotitolato con NaOH 0,1 N.

13.3.5 Calcolo

Il calcolo del contenuto in NTK (mg/kg tal quale) viene effettuato con la seguente relazione

$$NTK = \frac{A \times N \times 14}{P} \times 1000$$

dove

A sono i mL di H_2SO_4 0,1N utilizzati nella titolazione

N è la normalità della soluzione titolante di H_2SO_4

14 è il peso equivalente dell'azoto

P è il peso del campione umido in g

Per riportare il dato dell'azoto alla sostanza secca (% s.s.) è necessario moltiplicare per il fattore Ft

$$F_t = \frac{100}{100 - U\%(\text{totale})}$$

$$NTK (\%s.s.) = \frac{A \times N \times 14}{P} \times 100 \times F_t$$

13.3.6 Osservazioni

La metodica proposta risulta facilmente applicabile nella comune pratica di laboratorio grazie alla semplicità e alla rapidità d'esecuzione che la caratterizzano, rendendola una delle analisi di routine maggiormente eseguite nel campo delle ricerche sul compostaggio.

Particolare attenzione è da riservarsi alla scelta dell'aliquota di materiale fresco da sottoporre ad analisi. Il fatto di effettuare la determinazione su compost tal quale, se, da un lato, ripara dalla perdita di forme azotate volatili che si ha con l'essiccamento, dall'altro pone spesso dinanzi al problema della eterogeneità della matrice; la fase del prelievo della quantità da pesare e sottoporre a digestione diviene quindi di fondamentale importanza nella determinazione dell'azoto totale, in quanto la mancanza di rappresentatività del campione conduce a notevoli errori nel risultato finale. Per questo motivo, di fronte a campioni come matrici di partenza o compost poco maturi, si consiglia di aumentare l'aliquota prescelta, seppur a spese della dilatazione dei tempi di digestione.

La mineralizzazione della matrice con H_2SO_4 concentrato in presenza di catalizzatore, pur essendo un'operazione semplice e routinaria, richiede alcune precauzioni in quanto condotta in condizioni piuttosto spinte ($T \sim 400^\circ C$) e con utilizzo di reattivi da manipolare con cautela.

Notevole cura deve essere prestata alla fase iniziale della digestione; un innalzamento troppo rapido della temperatura può infatti condurre ad una reazione troppo violenta, con rischio di abbondanti schiume che possono fuoriuscire dal provettone. Si consiglia pertanto un innalzamento graduale della temperatura e un controllo costante della reazione nei primi stadi della digestione.

Le restanti fasi della procedura (distillazione dell'azoto ammoniacale formatosi e titolazione) non presentano particolari problemi dal punto di vista analitico e richiedono semplici operazioni manuali all'operatore.

13.3.7 Riferimenti bibliografici

- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.
- Norma UNI- Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998. Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino.

14. Azoto organico

14.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati per la determinazione dell'azoto organico sono di seguito elencati:

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino. In seguito, **Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998.**
- Norma UNI n. 10780 - Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998 - Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego. In seguito, **Norma UNI n. 10780, 1998.**
- Deliberazione del Comitato interministeriale, 27 luglio 1984 (Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del decreto del Presidente della Repubblica 10 settembre 1982, n.915, concernente lo smaltimento dei rifiuti), pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n. 253 del 13 settembre 1984. In seguito, **D.C.I., 27 luglio 1984.**
- Decreto Ministeriale del 24 marzo 1986. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n. 180 del 5 agosto 1986. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986.**
- **Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo**, Ministero delle politiche agricole e forestali, DM 13 Settembre 1999.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997.**
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany. In seguito, **FCQAO, Germany, 1994.**

14.2 Metodica proposta: determinazione dell'azoto totale (NTK)

14.2.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta intende determinare l'azoto di natura organica nel compost e nelle matrici prelevate durante il processo di trasformazione.

Essa prevede la determinazione dell'azoto totale secondo il metodo Kjeldahl (senza riduzione delle forme nitriche e nitrose) e dell'azoto ammoniacale mediante estrazione con KCl e MgO; dalla differenza tra i due valori ottenuti ($N_{\text{totale}} - N_{\text{ammoniacale}}$) è possibile ricavare l'azoto organico.

14.2.2 Preparazione del campione

La determinazione dell'azoto totale e dell'azoto ammoniacale nel compost vengono eseguite utilizzando materiale fresco tal quale per evitare le perdite di composti azotati volatili, procedendo al pretrattamento del campione con riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

14.2.3 Materiali e reagenti

- a) Bilancia (precisione $\pm 0,01$ g)
- b) Apparato completo Kjeldahl (provettoni, mineralizzatore, distillatore)
- c) Buretta o titolatore automatico
- d) Bicchieri per titolazione
- e) agitatore magnetico o altro dispositivo per l'agitazione, ad esempio agitatore rotativo
- f) H_2SO_4 concentrato (al 96%, $d= 1,84$)
- g) Catalizzatore: pastiglie Kjeldahl

- h) NaOH 40%
- i) H_3BO_3 , soluzione al 2 %
- k) MgO
- l) H_2SO_4 0,0357 N o 0,01N o 0,1N per la titolazione
- m) indicatore per ammoniaca (preparato sciogliendo 0,1 g di rosso metile e 0,2 g di verde di bromocresolo in 100 mL di alcool etilico al 95%)
- n) acqua distillata

14.2.4 Procedimento

14.2.4.1 DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE (NTK)

La determinazione dell'azoto totale viene condotta seguendo la metodica riportata nel § 13.3.4.

14.2.4.2 DETERMINAZIONE DELL'AZOTO AMMONIACALE (N-NH₄⁺)

Un'aliquota di campione fresco tal quale pari a 10 g viene posta in beuta o becher da 250 mL e addizionata di 100 mL ⁷ di soluzione di KCl 1N; dopo 2 ore di agitazione (nel caso si utilizzi agitatore rotativo è sufficiente anche una sola ora di agitazione), la sospensione viene travasata in tubo da centrifuga e centrifugata per 15 minuti a 4000 rpm (in alternativa la centrifugazione può essere sostituita da una più rapida filtrazione su carta). Terminata la centrifugazione, un'aliquota da 50 mL del surnatante viene posta in adatto provettone Kjeldahl unitamente a circa 1 g di MgO; si procede ad una distillazione in corrente di vapore dell'ammoniaca contenuta nell'estratto che viene fissata da 50 mL circa di una soluzione di H_3BO_3 al 2%⁸. Si prosegue la distillazione fino ad un volume di circa 200 mL quindi si procede a titolare l'ammoniaca fissata dall'acido borico con H_2SO_4 0,1N o se si vuole aumentare la sensibilità con H_2SO_4 0,0357 o 0,01 N; (se la titolazione viene effettuata manualmente si aggiungono 2 gocce di indicatore).

14.2.5 Calcolo

I calcoli del quantitativo in azoto totale (NTK) e in azoto ammoniacale (N-NH₄⁺) si effettuano mediante le seguenti relazioni:

$$\text{NTK (mg/kg di tal quale)} = \frac{A_1 \times 0,5 \times 14}{P_1} \times 1000$$

e

$$\text{N-NH}_4^+ \text{ (mg/kg di tal quale)} = \frac{A_2 \times 0,1 \times 14 \times D}{P_2} \times 1000$$

⁷ - Alcuni laboratori ARPA (ARPAV) utilizzano 50 mL in modo tale da avere una concentrazione di ammonio più elevata

⁸ - (nel caso in cui il campione viene addizionato di 50 mL di KCl per la distillazione è sufficiente prelevare un'aliquota di 10 mL che viene fissata da un'aliquota di 20 mL di acido borico anziché 50

dove

A_1 sono i mL di H_2SO_4 0,5 N utilizzati per la titolazione di NTK

A_2 sono i mL di H_2SO_4 0,1 N utilizzati per la titolazione di $N-NH_4^+$

I_4 è il peso equivalente dell'azoto

D è il fattore di diluizione

P_1 è il peso di campione tal quale utilizzato per la determinazione di NTK

P_2 è il peso di campione tal quale utilizzato per la determinazione di $N-NH_4^+$

Per riportare il dato dell'azoto alla sostanza secca (% s.s.) è necessario moltiplicare per il fattore F_t

j) KCl IN

$$F_t = \frac{100}{100-U\%(totale)}$$

14.2.6 Valutazione dei risultati

Conformemente a quanto previsto dalla normativa in materia di fertilizzanti (L. 19 settembre 1984 n.748 e successive modifiche e integrazioni e in particolare il DM 27 marzo 1998), ai fini della commercializzazione come ammendante organico naturale, il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

- ammendante compostato verde: azoto organico sul secco, minimo 80 % dell'azoto totale
- ammendante compostato misto: azoto organico sul secco, minimo 80 % dell'azoto totale
- ammendante torboso composto: azoto organico sul secco, minimo 80 % dell'azoto totale

14.2.7 Osservazioni

La metodica proposta è di semplice esecuzione ed è una tra le analisi di routine maggiormente eseguite nel campo delle ricerche sul compostaggio.

Sia la determinazione dell'azoto totale, sia quella dell'azoto ammoniacale vengono effettuate su materiale fresco tal quale. Per tale motivo, particolare attenzione deve essere posta nella fase di prelievo dell'aliquota da sottoporre ad analisi; il materiale in esame deve essere accuratamente rimescolato ed omogeneizzato manualmente prima della pesata, soprattutto in presenza di materiali eterogenei e compost non maturi.

Per quanto riguarda la determinazione dell'azoto totale, valgono le considerazioni in merito alle precauzioni da porsi durante la fase di digestione acida del campione; relativamente alla determinazione dell'azoto ammoniacale, è consigliato un controllo delle condizioni di agitazione della sospensione. Le restanti operazioni richieste dalla metodica (distillazione dell'azoto ammoniacale e titolazione), comuni alla determinazione di NTK e di $N-NH_4^+$, sono di semplice esecuzione e non richiedono particolari attenzioni all'operatore.

14.2.8 Riferimenti bibliografici

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino.

15. Metalli totali

15.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione dei metalli totali sono di seguito elencati:

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino. In seguito, **Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998.**
- Norma UNI n. 10780 - Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998 - Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego. In seguito, **Norma UNI n. 10780, 1998.**
- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. Vol.3. Parametri chimico-fisici. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985).**
- Decreto Ministeriale del 28 settembre 1993. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, pubblicato nella G.U n. 238 del 9 ottobre 1993. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1993.**
- **Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo**, Ministero delle politiche agricole, DM 13 Settembre 1999.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997.**
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany. In seguito, **FCQAO, Germany, 1994.**
- Proposta di Norma CEN prEN 13650, 1999 "Ammendanti e dei mezzi di crescita. Estrazione di elementi solubili in acqua regia". In seguito **CEN EN 13037, 1999.**
- Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 1999. "Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo", D.M. 13 settembre 1999 (Supplemento Ordinario n. 185 alla G.U. n. 248 del 21 ottobre 1999). In seguito, **Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999.**

15.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dei metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- modalità della digestione

secondo lo schema indicato in **tabella 15.1**

Tabella 15.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dei metalli totali

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione |
|---|---|------------------------------|--|
| Regione Piemonte, 1998 | Essiccamento all'aria e macinazione a dimensioni < 0,5 mm per Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn; determinazione sul tal quale per Hg | 1,000 g | Addizione di 10 mL di HNO ₃ conc. utilizzando -metodo normale: riscaldamento a ricadere su piastra riscaldante per 3-4 ore all'ebollizione - metodo a microonde: digestione effettuata in 4 step della durata totale di 35 minuti In entrambi i casi terminato l'attacco acido si filtra quantitativamente e si diluisce a volume in matraccio tarato da 100 mL . |
| Norma UNI n. 10780, 1998 | Essiccamento all'aria e macinazione a dimensioni < 0,5 mm per Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn; determinazione sul tal quale per Hg | 1,000 g | vedi "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998) |
| D.C.I. 27 luglio 1984 Rif. bibl.:WHO International reference centre for wastes disposal CH, 8600 Dubendorf, Switzerland. | a) Per Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn: essiccamento in stufa a 105-110°C; b) per Hg: essiccamento all'aria | | Dissoluzione del campione a caldo per via umida con HNO ₃ e HClO ₄ concentrati secondo la procedura indicata nel riferimento bibliografico. |
| Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985) | | a) 0,5-1,0 g b) 2,0-4,0 g | a) Digestione in più riprese aggiungendo dapprima 10 mL di HNO ₃ conc. quindi 10 mL HNO ₃ conc. + 2 mL HClO ₄ conc. e continuando il riscaldamento fino a soluzione incolore. Trattamento con acqua acidulata, ripresa dell'ebollizione quindi filtrazione quantitativa e diluizione a volume in matraccio tarato. b) Addizione di 10 mL di miscela solfonitrica, collegamento del refrigerante e reazione a temperatura ambiente per circa 15 minuti quindi riscaldamento a ricadere per 20 minuti. Raffreddamento, lavaggio con acqua delle pareti del refrigerante, travaso e diluizione a volume in matraccio tarato da 100 mL seguiti da filtrazione. |

Tabella 15.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dei metalli totali

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione |
|--|---|---|---|
| Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1993 | Determinazione di Cu e Zn su campione preparato secondo procedure diverse a seconda dei differenti tipi di fertilizzanti | 2-10 g | Addizione di HCl (10 mL per grammo di concime) diluito 6 M e aggiunta di circa 50 mL di acqua, ebollizione su piastra riscaldata per 30'. Travaso quantitativo in matraccio da 500 o 200 mL, a volume con acqua, filtrazione |
| US.TMECC, 1997 | a) Metodo microonde (per Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn): essiccazione all'aria (36°C) b) Digestione HNO ₃ (per Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn): determinazione su materiale tal quale non macinato e setacciato fino a dimensioni minori di 9,3 mm c) Digestione HNO ₃ /HClO ₄ (per Cu e Zn): come al punto b). | a) 0,5 g b) 1,00-3,00 g c) 300 mg | a) Addizione di 10 mL di HNO ₃ conc. in apposito contenitore in teflon per microonde, digestione per 10 minuti quindi travaso quantitativo in matraccio tarato e diluizione a volume. b) Addizione, nell'ordine, di 10 mL di HNO ₃ 1:1, 5 mL di HNO ₃ conc. e 3 mL di HCl conc.; riscaldamento per 2 ore complessive a 95°C sotto riflusso, quindi aggiunta di H ₂ O ₂ al 30%, riscaldamento fino al cessare dell'effervescenza, aggiunta di acqua e prosecuzione del riscaldamento per altri 15 minuti. Dopo raffreddamento, filtrazione quantitativa e diluizione a volume in matraccio tarato da 100 mL. c) Addizione di 3 mL di miscela HNO ₃ /HClO ₄ 1:1, reazione a temperatura ambiente fino al giorno successivo, riscaldamento dapprima a 180°C per 3 ore quindi a 230°C per 1 ora. Dopo raffreddamento, travaso quantitativo in matraccio tarato da 25 mL e diluizione a volume. |
| FCQAO, Germany, 1994 | Essiccazione a 105°C del materiale fresco non setacciato e macinazione di almeno 30 g di sostanza secca fino a dimensioni < 0,25 mm | 5,000 g | Addizione di 18 mL di HCl conc. e 6 mL di HNO ₃ conc. (acqua regia), reazione a temperatura ambiente per 12 ore quindi riscaldamento a ricadere per 2 ore; dopo raffreddamento, lavaggio delle pareti del condensatore con soluzione nitrica diluita, travaso quantitativo in matraccio tarato da 100 mL seguiti da diluizione a volume e filtrazione. |

Tabella 15.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dei metalli totali

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione |
|---|---|----------------------|---|
| CEN, prEN 13650, 1999 | Essiccamento di circa 5 g di campione a $75\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Macinazione fino a dimensioni $< 0,5\text{ mm}$ | $1 \pm 3\text{ g}$ | Addizione di 21 mL di HCl e 7 mL di HNO_3 (acqua regia) al campione preventivamente inumidito con $0,5 \pm 1\text{ mL}$ di H_2O ; reazione a temperatura ambiente per 16 ore e riscaldamento a riflusso per 2 ore (indicare anche tecniche di digestione a microonde). Trasferimento della soluzione in matraccio da 100 mL seguito da filtrazione. |
| Metodi ufficiali di analisi di analisi chimica del suolo, 1999 | Essiccamento all'aria e setacciamento a 0,2 mm | 1 g | 1) Mineralizzazione su piastra riscaldante: al campione inumidito con H_2O e tenuto su piastra riscaldante viene addizionata H_2O_2 fino ad un totale di 20 mL. La soluzione viene tenuta sulla piastra fino a riduzione del volume a 3 mL. Dopo raffreddamento vengono addizionati 9 mL di HCl e 3 mL di HNO_3 (acqua regia) e si riscalda ancora per due ore. Centrifugazione a $4000\text{ giri}^{\ast}\text{minuto}^{-1}$ per 5 minuti e trasferimento in matraccio da 100 mL. 2) Mineralizzazione con forno a microonde: al campione vengono addizionati 3 mL di H_2O_2 ; si lascia riposare il contenitore aperto per 20 minuti quindi si addizionano 9 mL di HCl e 3 mL di HNO_3 . Si chiude il contenitore e si imposta il ciclo di mineralizzazione. La procedura successiva è quella descritta al punto 1). (Sono anche previste tecniche specifiche per la determinazione su suoli contaminati) |

Dalla tabella 15.1 è possibile osservare come le metodiche prese in esame si differenzino in particolare nella scelta del pretrattamento da effettuarsi sul materiale da sottoporre ad analisi. Tale scelta, come riportato nei paragrafi precedenti, risulta particolarmente importante nella determinazione di elementi volatili quali Hg. A tale riguardo è possibile osservare come i "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998) e la norma UNI (1998), che operano per Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn su materiale essiccato all'aria, effettuino la determinazione di Hg mediante digestione acida a caldo sul campione fresco tal quale. I "Metodi analitici per i fanghi" (IRSA-CNR, gennaio 1985) e la US.TMECC, 1997 (metodica a)), effettuano tale determinazione su materiale essiccato all'aria. Al fine di limitare le perdite del metallo per volatilizzazione la digestione viene effettuata mediante riscaldamento a ricadere oppure si sfruttano i vantaggi dell'operare in sistema chiuso reso possibile dalla tecnologia a microonde.

La FCQAO (1994) effettua la determinazione di tutti i metalli pesanti indagati (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) su materiale essiccato a 105°C, senza operare alcuna differenziazione in relazione all'elemento da determinare (prevista invece da altre metodiche quali la metodica IRSA,CNR ("Metodi analitici per i fanghi"). Ciò, per quanto riguarda Hg, appare in netto contrasto con quanto riportato dagli altri riferimenti esaminati, tenendo conto anche del fatto che alcuni Autori hanno osservato perdite di composti volatili di Hg a temperature maggiori di 40°C.

La metodica prEN 13650, 1999 opera la determinazione dei metalli su materiale essiccato a 75±5°C, ma non si applica a Hg, essendo proposta per i seguenti elementi: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mo (oltre che per Ca, Mg, P, Na, K, B, S, Mn, Fe).

Riguardo l'aliquota di campione da sottoporre ad analisi, le metodiche prese in esame operano tutte con quantità inferiori o uguali a 5 grammi (ad eccezione dei "Metodi di analisi per i fertilizzanti", 1993 che operano su aliquote variabili tra 2 e 10 g a seconda della concentrazione di metallo attesa, prevedendo aliquote di 2 g per concentrazione dichiarata compresa tra 5 e 10%, di 5 g per concentrazione dichiarata compresa tra 0,01 e 5%, di 10 g per concentrazione dichiarata inferiore a 0,01%), differenziandosi a seconda del tipo di matrice e del tipo di digestione acida prevista.

I riferimenti esaminati, per quanto concerne la tecnica di digestione, riportano prevalentemente la procedura classica di attacco acido a caldo in sistema aperto. I "Metodi di analisi dei compost", Regione Piemonte, 1998, la US.TMECC, 1997, i Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999 descrivono anche metodiche, a sistema chiuso, basate sulla tecnologia a microonde. Tali procedure, come già riportato nei paragrafi precedenti e come è possibile osservare dalla tabella, consentono una notevole riduzione dei tempi di mineralizzazione, oltre a fornire maggiori garanzie sul contenimento delle perdite per volatilizzazione. La tecnica classica, infatti, per la quasi totalità delle metodiche esaminate, prevede una digestione la cui durata può variare da un minimo di 2 ore ad una quindicina di ore (contro i tempi inferiori all'ora previsti dal metodo a microonde).

Dal confronto evidenziato in tabella, si osserva come l'utilizzo di HNO₃ concentrato sia comune alla quasi totalità delle metodiche esaminate, coadiuvato o meno dall'aggiunta di altri acidi forti quali HCl, HClO₄, H₂SO₄; sebbene esso sia in grado di mineralizzare molti campioni in modo adeguato, spesso, a seconda della particolare matrice analizzata, si rende necessario l'utilizzo di altri reagenti per assicurare una digestione completa.

A riguardo, è da osservare i "Metodi analitici per i fanghi", IRSA-CNR, gennaio 1985, riportino come la solubilizzazione completa dei metalli prevederebbe anche un trattamento con HF, in grado di distruggere la matrice silicea in cui parte di essi è inglobata (real total content).

Per molte matrici, tuttavia, il mancato utilizzo di HF per le evidenti complicazioni che esso comporta (maggiori cautele e impossibilità di usufruire della comune vetreria di laboratorio) non incide in modo significativo sul risultato; il valore ottenuto mineralizzando i campioni con miscele acide quali quelle sopra citate (es: HNO_3 / HClO_4 , HNO_4 / HCl) può quindi bene approssimare il contenuto totale di metalli pesanti presenti nel campione in esame.

Riguardo le tecniche per la misura quantitativa del contenuto dei vari metalli pesanti indagati, tutte le metodiche esaminate operano o mediante spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS) o di emissione al plasma (ICP).

15.3 Metodica proposta: determinazione dei metalli totali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)

15.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura per la determinazione dei metalli totali nel compost basata sulle tecniche messe a punto anche per altre matrici. E' evidente come la scelta di una modalità d'esecuzione di un'analisi debba essere motivata da valutazioni generali sul tipo di matrice in oggetto (nella trattazione in esame compost di qualità) e dalla sua applicabilità nella comune pratica di laboratorio.

Tale aspetto, ha portato ad effettuare alcune considerazioni sulla fase di preparazione del campione prima dell'analisi. Le metodiche esaminate effettuano la determinazione dei metalli pesanti indagati (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) prevalentemente su campione essiccato all'aria o a 105°C . L'essiccamento all'aria garantisce il recupero quantitativo degli elementi da determinare in quanto elimina il problema delle perdite per volatilità di alcuni composti dei metalli in esame, che possono invece verificarsi alla temperatura di 105°C . Per contro, dal punto di vista operativo, la seconda possibilità (essiccamento a 105°C) appare sicuramente più vantaggiosa sia dal punto di vista dei tempi dell'essiccamento sia per quanto riguarda l'aspetto qualitativo del materiale essiccato. Si deve infatti tener presente che tale materiale deve essere sottoposto alla successiva macinazione fino a fine granulometria (sono consigliate dimensioni $< 0,5$ mm). Il materiale che si ottiene dopo un essiccamento a 105°C è completamente asciutto e si frantuma più facilmente di un materiale solo parzialmente asciutto, che facilmente presenta zolle esternamente essiccate e internamente umide, quale quello derivante da essiccamento all'aria. L'essiccamento a 105°C conduce pertanto ad una maggiore omogeneità del campione, rendendo la successiva operazione di prelievo dell'aliquota da sottoporre a digestione meno impegnativa e meno facilmente soggetta ad errore. Un aspetto da non trascurare, a questo riguardo, è la concentrazione dei metalli attesa nella specifica matrice in esame. E' ovvio infatti che, in caso si operi con campioni aventi alte concentrazioni dei metalli indagati, l'errore dovuto ad eventuali perdite per volatilità assume scarsa rilevanza e l'essiccamento a 105°C , dati i maggiori vantaggi offerti dal punto di vista pratico, è sicuramente una scelta attuabile. Al contrario, appare evidente come tale scelta diventi meno giustificata in caso si debbano determinare basse concentrazioni, per le quali una perdita anche minima di componenti volatili può incidere in modo più significativo sul risultato. Nella specifica trattazione in esame, la metodica che si intende proporre vuole determinare i metalli totali nel compost di qualità, fatto che, date le presunte basse concentrazioni dei metalli stessi lascia propendere per la scelta dell'essiccamento all'aria (da effettuarsi in stufa ventilata a circa 40°C). Da tale procedura si esclude la determinazione di Hg, il quale, a causa della alta volatilità che lo contraddistingue, richiede un trattamento differenziato a partire dal cam-

pione fresco.

Il metodo proposto prevede la solubilizzazione dei metalli pesanti in acido nitrico concentrato a caldo. In alternativa, conformemente a quanto previsto da alcune metodiche (vedi Tabella 15.1) può essere prevista la solubilizzazione dei metalli pesanti in soluzione nitrico-perclorica o nitrico/cloridrica (acqua regia).

15.3.2 Preparazione del campione

Per la preparazione del campione si fa riferimento al metodo al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

La preparazione del campione da sottoporre ad analisi prevede un essiccamento all'aria (da effettuarsi in stufa ventilata a circa 40°C) del materiale fresco e la successiva macinazione a dimensioni < 0,2 mm. Per la determinazione di Hg si opera su materiale fresco tal quale.

15.3.3 Apparecchiature e reagenti

- a) Spettrofotometro per assorbimento atomico dotato di lampade specifiche per ogni elemento che si vuole determinare o lampada multielemento (in alternativa, spettrofotometro per emissione al plasma, ICP)
 - b) Mineralizzatore a microonde provvisto di appositi contenitori dotati di chiusura a tenuta e valvola di sicurezza per i rischi in caso di sovrappressione
 - c) Recipienti per l'attacco acido (beute, palloni) con collo smerigliato muniti di refrigerante a ricadere
 - d) Piastra riscaldante o analogo dispositivo per il riscaldamento
- a) HNO₃ concentrato (al 65%)
 - e) Acqua distillata e/o deionizzata
 - f) Filtri Whatman n° 41
 - g) Imbuti per filtrazione
 - h) Matracci tarati da 100 mL
 - i) Bilancia analitica ($\pm 0,001$ g)

15.3.4 Procedimento

15.3.4.1 DETERMINAZIONE DI Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn

Si pesa una quantità pari a 0,500 g-1.000 di campione essiccato all'aria e macinato a dimensioni < 0,2 mm in apposito contenitore per digestione a microonde. Si aggiungono 10 mL di HNO₃ concentrato⁹, si agita con cura la miscela e si chiude ermeticamente il recipiente con

⁹ - Può essere previsto l'impiego di HNO₃ concentrato (al 65%) e HClO₄ concentrato (al 65%) utilizzando per 0,5-1 mg di campione 10 mL di HNO₃ concentrato e successivamente dopo una prima fase di digestione, 10 mL HNO₃ concentrato e successivamente 2 mL HClO₄ concentrato.

l'apposito dispositivo di chiusura dotato di valvola di sicurezza.

Si introduce quindi nell'apposito carosello e si sistema nel forno a microonde; si imposta il programma dei cicli di digestione variando, a seconda del tipo di campione, le potenze e i tempi di digestione. Terminato l'attacco acido, si lascia raffreddare, quindi si travasa quantitativamente il mineralizzato in matraccio tarato da 100 mL, filtrando con comune filtro in cellulosa e portando a volume con acqua. La soluzione così ottenuta viene utilizzata, tal quale o previa opportuna diluizione, per la misura all'assorbimento atomico. Le diluizioni vengono effettuate in base alla concentrazione attesa per ogni singolo metallo indagato in modo da rientrare nel campo di taratura dello strumento utilizzato. Per la maggior parte dei casi si opera con atomizzatore a fiamma aria-acetilene anche se per le basse concentrazioni (in particolare per il Cd) è consigliato l'utilizzo dell'atomizzatore elettrotermico (fornetto di grafite). In alternativa, può essere utilizzato anche lo spettrofotometro per emissione al plasma, ICP.

15.3.4.2 DETERMINAZIONE DI Hg

La determinazione di Hg, data la alta volatilità che lo contraddistingue, deve essere effettuata su materiale fresco tal quale mediante digestione con metodo classico¹⁰.

A tal scopo si pesa 1,0 g di compost in beuta con collo a smeriglio o altro apposito recipiente per l'attacco munito di dispositivo per riflusso e si aggiungono 10 mL di HNO₃ concentrato¹¹; si collega il refrigerante a ricadere e si riscalda su idoneo dispositivo riscaldante, dapprima cautamente onde evitare una reazione troppo violenta quindi per 3-4 ore all'ebollizione. Terminato l'attacco acido, si lascia raffreddare e si travasa il contenuto del pallone di reazione in matraccio tarato da 100 mL, filtrando con comune filtro in cellulosa e lavando con acqua acidulata per acido nitrico diluito fino a diluizione a volume. A seconda del contenuto in Hg la soluzione così ottenuta viene opportunamente diluita, quindi si procede alla misura quantitativa all'assorbimento atomico previa riduzione a Hg elementare con apposita strumentazione. La misura all'assorbimento atomico richiede una strumentazione accessoria specifica per la riduzione ad Hg elementare; il metallo allo stato atomico viene convogliato tramite corrente di gas inerte in una cella di quarzo che sostituisce l'atomizzatore, quindi se ne misura l'assorbimento quando colpito da radiazione emessa da lampada specifica.

15.3.5 Calcolo

Il contenuto in metalli pesanti si ricava dalla seguente relazione

$$Me \text{ (mg/kg s.s.)} = \frac{C \times D \times 100}{P} \times F$$

dove

Me è la concentrazione del metallo nel compost espressa in mg/kg

C è la concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura

D è il fattore di diluizione

100 è il volume del matraccio di raccolta del mineralizzato (in mL)

P è il peso del compost sottoposto ad analisi (g di sostanza secca all'aria)

¹⁰ - In alternativa è possibile utilizzare il mineralizzatore a microonde impiegando bombe specifiche a chiusura ermetica

¹¹ - In alternativa è possibile utilizzare il mineralizzatore a microonde impiegando bombe specifiche a chiusura ermetica

Il fattore moltiplicativo $F = Fr = 100 / (100 - U_{residua})$ è utilizzato per riportare il dato analitico sulla sostanza secca a 105°C. $F = Ft = 100 / (100 - U_{totale})$ nel caso di Hg, per il quale il fattore moltiplicativo è calcolato sulla base di U_{totale} .

15.3.6 Condizioni strumentali

Per spettrofotometro a assorbimento atomico utilizzare aria-acetilene per il comparto fiamma; per ICP ottico utilizzare argon 5,0 o equivalente. Le lunghezze d'onda per la lettura dei diversi metalli sono le seguenti:

| Elemento | AAS nm | ICP nm |
|----------|-----------|-----------|
| piombo | 217 | 220, 353 |
| rame | 324,8 | 324, 754 |
| cadmio | 228,8 | 214, 438 |
| zinco | 213,9 | 206, 200 |
| nichel | 232 | 231, 604 |
| cromo | 357,9 | 267, 716 |

15.3.7 Valutazione dei risultati

Conformemente a quanto previsto dalla normativa in materia di fertilizzanti (L. 19 settembre 1984 n.748 e successive modifiche e integrazioni, e in particolare il DM 27 marzo 1998), ai fini della commercializzazione come ammendante compostato verde, ammendante compostato misto, ammendante torboso composto il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

| Elemento | Unità di misura | | Valore |
|------------------|-----------------|---------|--------|
| Cadmio totale | mg/kg s.s. | massimo | 1,5 |
| Cromo esavalente | mg/kg s.s. | massimo | 0,5 |
| Mercurio totale | mg/kg s.s. | massimo | 1,5 |
| Nichel totale | mg/kg s.s. | massimo | 50 |
| Piombo totale | mg/kg s.s. | massimo | 140 |
| Rame totale | mg/kg s.s. | massimo | 150 |
| Zinco totale | mg/kg s.s. | massimo | 500 |

15.3.8 Osservazioni

La metodica descritta, sebbene sia di semplice esecuzione e grazie all'utilizzo della tecnologia a microonde sia diventata routinaria nella comune pratica laboratoristica, richiede alcune

particolari attenzioni.

Dovendosi determinare il contenuto di metalli, l'operazione di macinazione deve essere eseguita utilizzando attrezzature che non rilascino tali elementi, in quanto ciò potrebbe condurre ad ovvie alterazioni del risultato. Una volta macinato, il campione deve essere accuratamente rimescolato e conservato in contenitori a chiusura ermetica (in vetro o polietilene).

La digestione con forno a microonde deve essere effettuata secondo le specifiche procedure, avendo cura di controllare il sistema di chiusura a tenuta dei recipienti e il dispositivo di sicurezza prima di iniziare l'impostazione del programma d'attacco. Particolare cautela è da porsi durante la prima fase della digestione, quando la reazione della matrice analizzata con l'acido concentrato sotto l'azione delle microonde è più violenta e possono verificarsi innalzamenti eccessivi della pressione. Per evitare inconvenienti, tra il primo ciclo d'attacco e il secondo è consigliato un periodo di raffreddamento di alcuni minuti. Le operazioni di travaso quantitativo in matraccio tarato al termine della digestione devono essere effettuate con particolare attenzione, lavando con cura il recipiente di mineralizzazione onde recuperare ogni traccia del digerito. Inoltre si fa presente che nel caso in cui la digestione con HNO_3 concentrato non risulti sufficiente (soluzione finale non incolore) si può ricorrere all'aggiunta di HClO_4 concentrato (1 cc); infatti a questo punto della digestione l'eventuale quantitativo residuo di sostanza organica non risulta pericoloso per l'aggiunta di acido perclorico. Nel corso degli anni, l'utilizzo dell'assorbimento atomico per la determinazione del contenuto di metalli nelle matrici esaminate è entrato nella routine della comune pratica di laboratorio; la misura della concentrazione dei singoli elementi nella soluzione in esame risulta pertanto di semplice esecuzione e avviene dopo calibrazione dello strumento con soluzioni standard dell'elemento indagato a concentrazione nota. E' da ricordare, in alternativa all'assorbimento atomico, l'utilizzo dello spettrofotometro di emissione al plasma, di grande versatilità ma meno diffuso del primo per i costi maggiori.

15.3.9 Riferimenti bibliografici

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino.
- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. Vol.3. Parametri chimico-fisici.
- Norma UNI n.10780- Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998. Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition

16. Cromo esavalente

16.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione del cromo esavalente sono di seguito elencati:

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino. In seguito, **Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998.**
- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64 (luglio 1986). Metodi analitici per i fanghi. Vol.3. Parametri chimico-fisici. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, luglio 1986).**
- Bartlett R. J. e James B.R., 1996. Chromium. In: Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical Methods (D.L. Sparks, Eds). SSSA Book Series n.º SSSA e ASA Inc., Madison, WI, USA, citato in SISS, 2000, Metodi di Analisi chimica del suolo. In seguito, **Bartlett e James, 1996.** La metodica di Bartlett e James è relativa alla determinazione del potere ossidante del suolo per il Cromo, determinazione prevista dalla normativa nazionale in materia di utilizzazione di fanghi di depurazione in agricoltura, decreto legislativo 27 gennaio 1992, n.99 e prevede l'esecuzione di una prova in bianco, per la determinazione del Cr (VI) presente nel campione di suolo prima dell'aggiunta della soluzione di Cr (III) utilizzata per la valutazione del potere ossidante. Alla procedura per l'esecuzione della prova in bianco si fa riferimento nel presente paragrafo. La metodica viene anche indicata per la determinazione del Cr esavalente nei fertilizzanti in: Ciavatta C. e Gessa C., 1997. Chromium containing fertilizers and their production. In: Chromium Environmental Issues (Canali, S., Tittarelli, F e Sequi P.) , F Angeli ed., Milano.

16.2 Esame comparativo delle metodiche per la determinazione del cromo esavalente

Le metodiche prese in esame si differenziano per:

- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- soluzione estraente
- modalità dell'estrazione
- modalità della misura

secondo lo schema indicato in **tabella 16.1.**

Dalla tabella 16.1 è possibile osservare come le metodiche prese in esame effettuino la determinazione del cromo esavalente mediante misura spettrofotometrica del complesso colorato che si forma in ambiente acido con la 1,5-difenilcarbazide.

Le procedure presentano tuttavia differenze sostanziali negli step precedenti alla lettura di assorbanza, soprattutto in relazione alle modalità di estrazione.

Riguardo il pretrattamento da effettuarsi sul campione, i "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998) e il metodo di Bartlett e James operano su campione essiccato all'aria mentre i "Metodi analitici per i fanghi" (IRSA-CNR, gennaio 1985) operano su campione essiccato a 105°C, secondo quanto previsto per la determinazione dei metalli totali.

Le metodiche si differenziano in particolare per quanto concerne le modalità dell'estrazione, sia per quanto riguarda il tipo di estraente che per la durata dell'operazione. I "Metodi di analisi dei compost" utilizzano 100 mL di una soluzione di $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ in acqua, tamponata a $pH\ 8,0 \pm 0,1$, provvedendo anche ad una rimozione dell' O_2 mediante gorgogliamento di gas inerte. L'estrazione procede continuando l'agitazione per $3h \pm 5\ min$, quindi fil-

trando il contenuto su membrane a porosità 0,45 μm . I "Metodi analitici per i fanghi" utilizzano invece 500 mL di una soluzione ottenuta aggiungendo 490 mL di acqua e 10 mL di H_2SO_4 diluito 1:1. La scelta di tale soluzione estraente consente la determinazione del cromo esavalente presente nel fango in esame sotto forma sia di CrO_4^{2-} che di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Alcuni composti di cromo esavalente, infatti, quali cromati di bario, rame, zinco, piombo, sono insolubili in acqua e la loro determinazione può essere resa possibile mediante trasformazione a bicromati solubili in seguito a trattamento acido. L'estrazione avviene proseguendo l'agitazione per 10 minuti, quindi filtrando.

La metodica di Bartlett e James prevede, per la prova in bianco, di operare su 2 g di campione utilizzando, per l'estrazione, 25 mL di acqua deionizzata. L'estrazione avviene tenendo in agitazione per 2 ore su agitatore oscillante a 120-140 cicli / minuto per 2 ore, filtrando successivamente su carta da filtro Whatman n.42.

Riguardo la modalità della misura spettrofotometrica, le metodiche operano secondo procedure simili, che utilizzano la selettività della reazione tra il Cr^{6+} da determinare e la 1,5 difenilcarbazide in ambiente acido (per acido fosforico o solforico); l'assorbanza del complesso rosso-violetto formatosi viene misurata alla lunghezza d'onda di 540 nm e la concentrazione del metallo ricavata per confronto con curva di calibrazione standard.

Nel corso di una attività sperimentale volta a caratterizzare alcuni prodotti commercializzati come fertilizzanti ai sensi della L. 748/84, ANPA ha proceduto alla determinazione del Cr esavalente con le tre metodiche descritte, conseguendo i risultati riportati in **tabella 16.2.**, che evidenzia come, a seconda dei metodi di estrazione utilizzati, si pervenga a valori di concentrazione molto diversi e, nel caso dell'estrazione in ambiente acido e basico, superiori ai limiti previsti dalla normativa in materia per gran parte dei prodotti.

A tale proposito si deve segnalare, quindi, la carenza dovuta all'assenza di una metodica ufficiale di determinazione.

Tabella 16.1 - Confronto tra le metodiche per la determinazione del cromo esavalente

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Soluzione estraente | Modalità dell'estrazione | Modalità della misura |
|--|---|----------------------|--|--|---|
| Regione Piemonte, 1998 | Essiccamento all'aria (in stufa ventilata a circa 40°C) e macinazione fino a dimensioni < 0,5 mm | 2,000 g | Soluzione tampone ottenuta sciogliendo 22,8 g di $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ in 1000 mL di H_2O ; il pH, eventualmente corretto con acido fosforico, deve rientrare nell'intervallo $8,0 \pm 0,1$. | Addizione di 100 mL di soluzione estraente e, dopo allontanamento dell' O_2 presente per gorgogliamento di argon o azoto nella beuta per 5 minuti, chiusura ermetica del recipiente d'estrazione e agitazione per $3h \pm 5$ min; al termine dell'estrazione, controllo del pH (compreso tra 7,5 e 8,0 unità di pH), quindi filtrazione con membrana filtrante a porosità 0,45 mm. | 10 mL dell'estratto ottenuto vengono addizionati di 1 mL di soluzione di difenilcarbazide e di 1 mL di soluzione di acido fosforico in matraccio tarato da 50 mL e portati a volume. Dopo agitazione e riposo per 15 ± 5 min, misura spettrofotometrica dell'assorbanza a $\lambda = 540$ nm. Tale metodica prevede anche una misura spettrofotometrica effettuata sulla soluzione ottenuta trattando 10 mL dell'estratto con acido fosforico ma omettendo l'aggiunta della difenilcarbazide. |
| Metodi analitici per i fanghi, (IRSA-CNR, gennaio 1985) | Essiccamento in stufa a 105°C, macinazione ed omogeneizzazione | 5 g | Soluzione costituita da 490 mL di acqua distillata e 10 mL di soluzione di H_2SO_4 diluito 1:1 | Addizione della soluzione estraente al campione in beuta o becher da 1000 mL, agitazione per 10 minuti, quindi filtrazione. | Prelievo di un'aliquota del filtrato portato a volume di 100 mL e aggiunta di 1 mL di acido solforico diluito (1:1) e 2 mL di soluzione di difenilcarbazide. Dopo agitazione, riposo per 5-10 minuti in attesa dello sviluppo del colore, quindi misura spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 540 nm. |
| Bartlett e James, 1996 | Essiccamento all'aria (in stufa ventilata a circa 40°C) e macinazione fino a dimensioni < 0,25 mm | 2,000 g | Acqua deionizzata | Addizione di 25 mL di acqua deionizzata al campione in matraccio da 250 mL, agitazione per 2 ore su agitatore oscillante a 120-140 cicli al minuto, quindi filtrazione | 8 mL dell'estratto ottenuto vengono addizionati di 1 mL di soluzione di difenilcarbazide. Dopo agitazione e riposo, misura spettrofotometrica dell'assorbanza a $\lambda = 540$ nm. |

Tabella 16.2 – Risultati del confronto tra le metodiche per la determinazione del cromo esavalente su alcuni prodotti commerciali , effettuato nell'ambito di una sperimentazione ANPA

| Matrice organica | Cromo esavalente (mg/kg s.s.) | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| | Metodica IRSA, 1986 | Metodica Regione Piemonte, 1998 | Metodica SISS, 2000 |
| Concime organico N | 0,1 | 0,6 | nd |
| Concime organico N | 0,1 | 0,6 | nd |
| Concime organico N | nd | 1,1 | 0,3 |
| Concime organico N-miscela | 1,1 | 1,8 | nd |
| Concime organico N-P | 1,2 | 0,6 | nd |
| Concime organico N-P | 1,0 | nd | nd |
| Concime organico N-P | 0,1 | 0,5 | nd |
| Concime organico N-P | 4,2 | 0,3 | nd |
| Concime organico N-P-miscela | 1,7 | 0,3 | nd |
| Ammendante compostato verde | 1,4 | 0,2 | nd |
| Ammendante compostato misto | 3,7 | 0,3 | nd |
| Ammendante compostato misto | 1,7 | nd | nd |
| Ammendante compostato misto | 3,7 | 0,9 | nd |
| Ammendante compostato misto | 1,1 | 0,5 | 0,2 |
| Torba acida | 1,5 | nd | nd |
| Torba neutra | 0,3 | 0,8 | nd |
| Concime organo-minerale N-P-K | 0,9 | 0,3 | nd |
| Concime organo-minerale N-P-K | 2,4 | nd | nd |
| Concime organo-minerale N-P-K | nd | 0,3 | nd |
| Concime organico N | 0,1 | 0,6 | nd |
| Ammendante compostato misto | 2,9 | nd | nd |
| Ammendante compostato misto | 4,4 | nd | nd |
| Ammendante compostato misto | 1,2 | nd | nd |
| Torba neutra | 0,9 | 0,9 | nd |
| Torba acida | 4,5 | 0,7 | 0,3 |
| Ammendante torboso composto | 4,4 | 0,6 | 0,3 |
| nd=<0,02 | | | |

16.3 Metodica proposta: determinazione del cromo esavalente

16.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura per la determinazione del cromo esavalente nel compost che utilizza la reazione con la 1,5 difenilcarbazide; si misura l'assorbanza del complesso rosso-violetto formatosi alla lunghezza d'onda di 540 nm, quindi per confronto con curva di calibrazione standard si ricava la concentrazione di Cr^{6+} nell'estratto del compost analizzato.

La metodica proposta fa riferimento alla prova in bianco per la valutazione del potere ossidante del suolo per il Cr, ai fini della determinazione del Cr^{6+} presente nel campione di suolo prima dell'aggiunta della soluzione di Cr^{3+} . La determinazione del potere ossidante del suolo per il Cr è prevista dalla normativa nazionale in materia di utilizzazione di fanghi di depurazione in agricoltura, decreto legislativo 27 gennaio 1992, n.99. La metodica viene anche indicata per la determinazione del Cr esavalente nei fertilizzanti in: Ciavatta C. e Gessa C., 1997. Chromium containing fertilizers and their production. In: Chromium Environmental Issues (Canali, S., Tittarelli, F e Sequi P.), F Angeli ed., Milano.

16.3.2 Preparazione del campione

Per la preparazione del campione si fa riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

Il campione da sottoporre ad analisi deve essere essiccato all'aria in stufa ventilata a 40°C , quindi macinato fino a dimensioni $< 0,2$ mm e omogeneizzato.

16.3.3 Apparecchiature e reagenti

- a) Spettrofotometro per misure nel campo del visibile dotato di celle aventi cammino ottico di 1 cm
- b) Comune vetreria di laboratorio: matracci tarati di diversa volumetria e buretta
- c) Tubi Sovirel da 12 mL
- d) Agitatore oscillante da 120-140 cicli /minuto
- e) Filtri comuni in cellulosa per filtrazione rapida, filtri a pieghe, filtri 0,2 micron
- f) Soluzione di difenilcarbazide
Si trasferiscono in un matraccio tarato da 100 mL contenente 80 mL di etanolo al 95% 0,2 g di 1,5-difenilcarbazide portando a volume con etanolo. (Soluzione 1).
Si aggiungono con cautela 150 mL di H_3PO_4 (85%, densità 1,695) in 300 mL di acqua. Si agita, si raffredda, si porta a volume con acqua. (Soluzione 2).
Si aggiungono 100 mL della soluzione 1 a 400 mL della soluzione 2 a in una bottiglia di vetro scuro (questa soluzione è stabile per 3 giorni e va conservata a 4°C)
- g) Soluzione standard di cromo (VI), preparata sciogliendo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ essiccato in stufa a 110°C per almeno 2 ore in acqua distillata secondo le quantità richieste per ottenere la concentrazione desiderata, da cui preparare per diluizioni successive le soluzioni per la curva di taratura.

16.3.4 Procedimento

Una quantità di campione pari a 2 g preventivamente essiccato all'aria (in stufa ventilata a $\sim 40^\circ\text{C}$), macinato a dimensioni $< 0,2$ mm e omogeneizzato viene travasata quantitativamente in un matraccio conico di Erlenmeyer e addizionata di 25 mL di acqua. Si pone sotto agitazione su agitatore oscillante a 120-140 cicli al minuto per 2 ore, quindi si filtra con carta da filtro Whatman n.42. Si preleva con buretta una quantità pari a 8 mL e si trasferisce in tubo Sovirel, si addizio-

na 1 mL della soluzione di difenilcarbazide e, dopo 20 minuti, si sottopone il campione alla misura spettrofotometrica. La calibrazione dello strumento viene effettuata diluendo opportunamente la soluzione standard madre di Cr^{6+} preparata al punto g), paragrafo 16.3.3, in modo da ottenere soluzioni standard a concentrazioni note di Cr^{6+} rispettivamente uguali a 0 (bianco), 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 mg/L (in matracci tarati da 50 mL). Si aggiungono quindi 5 mL di soluzione di difenilcarbazide si porta a volume con H_2O , si mischiano con cura i reagenti e si lascia a riposo per 20 minuti fino allo sviluppo del colore. La curva di calibrazione viene costruita effettuando la misura spettrofotometrica di assorbanza dei singoli standard alla lunghezza d'onda di 540 nm contro un bianco costituito da 5 mL di difenilcarbazide portato al volume di 50 mL con acqua deionizzata. Utilizzare cuvette monouso in policarbonato o, se possibile, di quarzo. La quantità di Cr^{6+} presente nel campione in esame è ricavata dal valore di assorbanza misurato per confronto con i valori relativi agli standard a quantità note.

16.3.5 Calcolo

La concentrazione di Cr^{6+} nel compost analizzato si ricava dalla seguente relazione

$$\text{Cr}^{6+} \text{ (mg/kg s.s.)} = \frac{C \times 25 \times 1,125}{P} \times \text{Fr}$$

dove

C sono i mg/L di Cr^{6+} ricavati dalla curva

25 è il volume della soluzione acquosa

1,125 = 9 mL / 8 mL = rapporto volumetrico

P sono i grammi di campione prelevati

Fr è il fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca a 105°C ($F = 100/100 - U_{\text{residua}}$)

16.3.6 Valutazione dei risultati

Conformemente a quanto previsto dalla normativa in materia di fertilizzanti (L. 19 settembre 1984 n. 748 e successive modifiche e integrazioni e in particolare il DM 27 marzo 1998), ai fini della commercializzazione come ammendante compostato verde, ammendante compostato misto, ammendante torboso composto il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

- Cromo esavalente inferiore a 0,5 mg/kg s.s.

16.3.7 Osservazioni

L'analisi determina il Cr^{6+} totale presente nel compost in esame. È necessario pertanto operare in modo tale che la concentrazione di Cr^{6+} non venga alterata in seguito a reazioni con eventuali sostanze ossidabili presenti nel campione. A tal fine, si consiglia di effettuare in tempi brevi l'esportazione e la filtrazione, oltre alla successiva determinazione spettrofotometrica.

La reazione del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ con la difenilcarbazide è molto selettiva e le interferenze da parte di eventuali altre sostanze presenti (alcuni sali di Hg e Mo danno complessi colorati con la difenilcarbazide) possono essere considerate trascurabili.

16.3.8 Riferimenti bibliografici

- Bartlett R. J. e James B.R., 1996. Chromium. In: Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical Methods (D.L. Sparks, Eds). SSSA Book Series n. SSSA e ASA Inc., Madison, WI, USA.
- SISS, 2000, Metodi di Analisi chimica del suolo
- Ciavatta C. e Gessa C., 1997. Chromium containing fertilizers and their production. In: Chromium Environmental Issues (Canali, S., Tittarelli, F e Sequi P.), F. Angeli ed., Milano.

17. Arsenico e selenio

Le determinazioni di arsenico e selenio nel compost vengono richieste, ai sensi della Decisione della Commissione 7 aprile 1998 che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio comunitario di qualità ecologica agli ammendanti (98/488/CE) (Ecolabel), quali parametri da determinare nel caso in cui le matrici di partenza utilizzate per la produzione del compost in esame e per il quale si voglia ottenere il marchio provengano da attività industriali o siano rifiuti solidi urbani. La determinazione di suddetti elementi viene effettuata mediante mineralizzazione della matrice per attacco con acido forte e successiva lettura della concentrazione all'assorbimento atomico (o allo spettrofotometro di emissione al plasma), secondo la procedura e le precauzioni adottate per Hg (cui As e Se sono accomunati per la volatilità dei sali).

17.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione di arsenico e selenio sono di seguito elencati:

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino. In seguito, **Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998.**
- Norma UNI- Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998. Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego. In seguito, **Norma UNI, 1998.**
- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. Vol.3. Parametri chimico-fisici. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985).**
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997.**

17.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione di As e Se

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- modalità della digestione

secondo lo schema indicato in **tabella 17.1**

Dalla tabella 17.1 è possibile osservare come le metodiche esaminate per la determinazione di As e Se si differenzino principalmente per il pretrattamento da effettuarsi sul materiale da sottoporre ad analisi, mentre si uniformano nella scelta delle aliquote, delle modalità di digestione e della tecnica spettrofotometrica di misura (assorbimento atomico o plasma con utilizzo della tecnica della generazione di idruri).

I composti di As e Se sono accomunati a Hg per la particolare volatilità, caratteristica che obbliga a prestare una certa attenzione alla fase di preparazione del campione preventiva all'attacco acido. Le metodiche nazionali esaminate, al fine di impedire perdite dei due elementi per volatilizzazione, operano su materiale fresco tal quale per la determinazione di entrambi, eccetto i "Metodi analitici per i fanghi" (IRSA-CNR, gennaio 1985) che utilizzano tale precauzione unicamente per As (operando su materiale essiccato a 105-110°C per la determinazione di Se). La US.TMECC (1997) utilizza per entrambi gli elementi due metodologie di digestione differenti (una basata sulla tecnica classica e una sulla tecnica a microon-

de), operando rispettivamente su materiale fresco tal quale o essiccato all'aria (36°C). La scelta delle aliquote da sottoporre ad attacco acido varia a seconda che il materiale sia fresco o essiccato; in particolare, i testi consultati operano con quantità variabili da 1 a 3 g nel caso di campioni freschi (caratterizzati quindi da una certa eterogeneità), utilizzando quantità anche minori (0,5 g) nel caso di materiale essiccato.

Tabella 17.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione di As e Se

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione |
|---|---|--|--|
| Regione Piemonte, 1998 | Determinazione effettuata su materiale fresco tal quale | 1,000 g | Addizione di 10 mL di HNO ₃ conc. e mineralizzazione su piastra riscaldante mediante riscaldamento a ricadere per 3-4 ore all'ebollizione; terminato l'attacco acido, filtrazione quantitativa e diluizione a volume in matraccio tarato da 100 mL. |
| Norma UNI, 1998 | Determinazione effettuata su materiale fresco tal quale | 1,000 g | come metodica Regione Piemonte |
| Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985) | a) As: determinazione su materiale fresco tal quale b) Se: determinazione su materiale essiccato a 105-110°C | - per As: 1,0-2,0 g - per Se: 0,5-1,0 g | a) As: addizione di una miscela di HNO ₃ al 65%, H ₂ SO ₄ al 95% e HClO ₄ al 60-65% in rapporto 10:1:4, digestione a freddo per 15 minuti sotto agitazione; terminato l'attacco, filtrazione sottovuoto e lavaggio con HNO ₃ diluito, quindi travaso quantitativo in matraccio tarato da 100 mL e diluizione a volume con acqua bidistillata. b) Se: digestione in più riprese aggiungendo dapprima 10 mL di HNO ₃ conc., quindi 10 mL HNO ₃ conc. + 2 mL HClO ₄ conc. e continuando il riscaldamento fino a soluzione incolore. Trattamento con acqua acidulata, ripresa dell'ebollizione quindi filtrazione quantitativa e diluizione a volume in matraccio tarato. |

Tabella 17.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione di As e Se

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione |
|-----------------------|---|----------------------------|---|
| US.TMECC, 1997 | a) Tecnica a microonde: essiccamento all'aria (36°C) b) Tecnica classica: determinazione su materiale fresco tal quale | a) 0,5 g b) 1,00-3,00 g | a) Addizione di 10 mL di HNO ₃ conc. e mineralizzazione per 10 minuti con forno a microonde; terminato l'attacco, travaso quantitativo in matraccio tarato e diluizione a volume, con eventuali operazioni di chiarificazione della soluzione da sottoporre a misura se necessario b) Addizione di HNO ₃ dil. (1:1), HNO ₃ conc., HCl conc., H ₂ O ₂ al 30% in differenti rapporti, riscaldamento a ricadere alla temperatura di 95°C; terminata la digestione, raffreddamento, travaso quantitativo in matraccio tarato da 100 mL e diluizione a volume. |

Riguardo le modalità della digestione acida, le metodiche prese in esame operano tutte secondo la tecnica classica di attacco in sistema aperto, eccetto la US.TMECC (1997) che descrive anche un procedura basata sulla tecnica a microonde.

I "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998) e la norma UNI n.10780, 1998 effettuano la mineralizzazione con HNO₃ concentrato per riscaldamento su piastra riscaldante, avendo cura di evitare l'innalzamento della temperatura della canna a ricadere.

I "Metodi analitici per i fanghi" (IRSA-CNR, gennaio 1985) riportano per la determinazione di As una procedura che prevede l'addizione all'aliquota prescelta di materiale fresco di una miscela ternaria di acidi forti (HNO₃ al 65%, H₂SO₄ al 95% e HClO₄ al 60-65% in rapporto 10:1:4); l'eventuale perdita di composti volatili dell'elemento dovuta al riscaldamento della miscela di reazione viene impedita effettuando la digestione a freddo, per 15 minuti, sotto agitazione. Per la determinazione di Se, la digestione procede invece mediante attacco con miscela nitrico-perclorico e successivo riscaldamento fino a soluzione incolore, come descritto per i metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, cap.15, Tabella 15.1.). La US.TMECC (1997) opera per la determinazione di As e Se secondo le medesime modalità di digestione previste per i metalli pesanti dalla suddetta metodica (cap. 15., Tabella 15.1).

Le metodiche prese in esame, terminato l'attacco acido e dopo raffreddamento, ottengono la soluzione da sottoporre a misura spettrofotometrica mediante travaso quantitativo e diluizione a volume in matraccio tarato, previe eventuali operazioni di chiarificazione della solu-

zione se necessario (filtrazione, centrifugazione, sedimentazione).

I testi consultati effettuano la misura della concentrazione dell'elemento in esame nella soluzione del mineralizzato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico o di emissione al plasma; in entrambi i casi, la tecnica prevista per la determinazione di As e Se è quella della generazione di idruri mediante utilizzo di NaBH_4 in ambiente acido.

17.3 Metodica proposta: determinazione di As e Se

17.3.1 Osservazioni preliminari

La determinazione delle concentrazioni di As e Se nel compost, data la tossicità degli elementi in questione, assume rilievo nella valutazione delle caratteristiche finali del prodotto da utilizzarsi quale ammendante, in particolare sotto il profilo ambientale. Tali parametri sono infatti richiesti, ai sensi della Decisione della Commissione 7 aprile 1998 che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio comunitario di qualità ecologica agli ammendanti (98/488/CE) per l'assegnazione del marchio di qualità ecologica (Ecolabel), nel caso in cui i rifiuti destinati alla produzione del compost in esame provengano da processi industriali o siano rifiuti solidi urbani.

La metodica di seguito proposta effettua la determinazione secondo la medesima procedura utilizzata per Hg (vedi cap. 15, par. 15.3.4.2), cui As e Se sono accomunabili per la volatilità dei composti; tale caratteristica impone alcune scelte che preservino da una perdita dell'elemento a monte dell'analisi stessa (utilizzo di materiale fresco tal quale) oltre che particolari attenzioni durante la fase di digestione acida del campione.

La determinazione delle concentrazioni dei due elementi nella soluzione del mineralizzato viene effettuata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico o di emissione al plasma sfruttando la tecnica della generazione di idruri.

17.3.2 Preparazione del campione

Per la preparazione del campione si fa riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

La procedura per la determinazione di As e Se nelle matrici in esame prevede di operare sul campione fresco tal quale; l'unico pretrattamento da effettuarsi è pertanto una omogeneizzazione manuale della massa del materiale da sottoporre ad attacco acido.

17.3.3 Apparecchiature e reagenti

- a) Spettrofotometro per assorbimento atomico dotato di lampada specifica per l'elemento che si vuole determinare (in alternativa, spettrofotometro per emissione al plasma, ICP) e di accessorio specifico per la riduzione ad idruri volatili
- b) Recipienti per l'attacco acido (beute, palloni) con collo smerigliato muniti di refrigerante a ricadere
- c) Piastra riscaldante o analogo dispositivo per il riscaldamento
- d) HNO_3 concentrato (al 65%)
- e) NaBH_4 , soluzione preparata secondo le indicazioni dell'apparecchio (comunemente si utilizza una soluzione al 3% di NaBH_4 in NaOH 1%)
- f) Acqua distillata o deionizzata

- g) Filtri Whatman n° 41
- h) Imbuti per filtrazione
- i) Matracci tarati da 100 mL

17.3.4 Procedimento

La determinazione di As e Se, data la alta volatilità che li contraddistingue, deve essere effettuata su materiale fresco tal quale mediante digestione con metodo classico¹².

Una quantità pari a 1,0 g di compost viene pesata in beuta con collo a smeriglio o altro apposito recipiente per l'attacco munito di dispositivo per riflusso, quindi si aggiungono 10 mL di HNO₃ concentrato; si collega il refrigerante a ricadere e si riscalda su idoneo dispositivo riscaldante, dapprima cautamente onde evitare una reazione troppo violenta quindi per 3-4 ore all'ebollizione (durante il riscaldamento si consiglia di avere cura che non si verifichi alcun riscaldamento della canna a ricadere). Terminato l'attacco acido, si lascia raffreddare e si travasa il contenuto del pallone di reazione in matraccio tarato da 100 mL, filtrando con comune filtro in cellulosa e lavando con acqua acidulata per acido nitrico diluito fino a diluizione a volume. In base al contenuto atteso di As e Se, si procede ad eventuali diluizioni della soluzione così ottenuta, quindi si effettua la misura quantitativa all'assorbimento atomico previo trattamento con NaBH₄ in ambiente acido secondo le procedure indicate per lo specifico apparecchio.

17.3.5 Calcolo

Il contenuto in As o Se si ricava dalla seguente relazione

$$\text{As o Se (mg/kg ST)} = \frac{C \times D \times 100}{P} \times Ft$$

dove

As o Se sono le concentrazioni del rispettivo elemento nel compost espressa in mg/kg

C è la concentrazione dell'elemento, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura

D è il fattore di diluizione

100 è il volume del matraccio di raccolta del mineralizzato (in mL)

P è il peso del compost sottoposto ad analisi (g di materiale fresco tal quale)

Ft è il fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca a 105° C ($F = 100/(100 - U\%)$)

17.3.6 Valutazione dei risultati

Conformemente a quanto previsto dalla Decisione della Commissione 7 aprile 1998 che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio comunitario di qualità ecologica agli ammendanti (98/488/CE), ai fini dell'assegnazione del marchio, gli ammendanti derivanti da rifiuti industriali e rifiuti urbani devono rispondere ai seguenti requisiti:

- Selenio inferiore a 1,5 mg/kg s.s.
- Arsenico inferiore a 1,5 mg/kg s.s.

¹² - In alternativa è possibile utilizzare il mineralizzatore a microonde utilizzando bombe specifiche a chiusura ermetica

17.3.7 Osservazioni

La metodica proposta richiede alcune precauzioni dovute alla particolare volatilità dei composti di As e Se, di cui si deve tenere conto durante la fase di digestione acida del campione di compost. La procedura scelta prevede di operare su materiale fresco tal quale in quanto l'essiccamento all'aria ($\sim 40^\circ\text{C}$) può già essere causa di tali perdite. Durante la mineralizzazione del campione per riscaldamento a ricadere con HNO_3 è necessario prestare attenzione ad evitare l'innalzamento della temperatura della canna del refrigerante; a tal fine si consiglia di iniziare il riscaldamento in modo graduale, in modo da impedire anche gli eventuali schiumeggiamenti dovuti ad una reazione troppo violenta. Terminato l'attacco acido, si effettua la filtrazione quantitativa in matraccio tarato avendo cura di recuperare ogni traccia del mineralizzato.

Nel corso degli anni, l'utilizzo dell'assorbimento atomico per la determinazione del contenuto di metalli nelle matrici esaminate è entrato nella routine della comune pratica di laboratorio; la misura della concentrazione dei singoli elementi nella soluzione in esame risulta pertanto di semplice esecuzione e avviene dopo calibrazione dello strumento con soluzioni standard dell'elemento indagato a concentrazione nota. Nel caso specifico di As e Se, si è anticipata la necessità dell'utilizzo della tecnica a generazione di idruri, grazie alla quale è possibile migliorare i limiti di rivelazione di elementi che, nel compost di qualità, dovrebbero essere presenti in concentrazioni molto basse. E' da ricordare, in alternativa all'assorbimento atomico, l'utilizzo dello spettrofotometro di emissione al plasma, di grande versatilità ma meno diffuso del primo per i costi elevati.

17.3.8 Riferimenti bibliografici

- Norma UNI- Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998. Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino.

18. Floruri

La determinazione dei fluoruri nel compost riveste attualmente importanza nella valutazione delle sue caratteristiche come ammendante in quanto viene richiesta per l'assegnazione del marchio di qualità ecologica (Ecolabel), ai sensi della Decisione della Commissione 7 aprile 1998 che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio comunitario di qualità ecologica agli ammendanti (98/488/CE) (Ecolabel), nel caso in cui le matrici di partenza utilizzate per la produzione del compost per il quale si voglia ottenere il marchio provengano da attività industriali o siano rifiuti solidi urbani. La concentrazione di F deve risultare inferiore a 200 mg/kg s.s. .

In seguito alla consultazione delle metodiche già prese in esame per la determinazione dei diversi parametri trattati, si è potuto appurare che soltanto i "Metodi Analitici per i Fanghi" (IRSA-CNR, marzo 1996) riportano una procedura per la determinazione dei fluoruri; in particolare, essi riferiscono di una metodica per la determinazione unicamente dello ione fluoruro solubile in acqua e non del fluoro totale (dato dalla somma del fluoro legato a componenti organici ed inorganici insolubili in acqua e da quello solubile in acqua). Si riporta di seguito la procedura indicata dal testo di cui sopra.

18.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano le metodiche per la determinazione dei fluoruri sono di seguito elencati:

- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi Analitici per i Fanghi. Vol. 3. Parametri chimico-fisici. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, marzo 1996)**

18.2 Descrizione sintetica della metodica

18.2.1 Metodi Analitici per i Fanghi (IRSA-CNR, marzo 1996)

I "Metodi Analitici per i Fanghi" (IRSA-CNR, marzo 1996) riportano una procedura per la determinazione dei fluoruri nei fanghi basata sulla determinazione della loro concentrazione in un estratto acquoso del fango stesso mediante elettrodo a membrana solida selettivo per lo ione F⁻ (metodo potenziometrico). Secondo il principio che sottende a tale metodo, la concentrazione di ioni F⁻ estratti dal fango viene determinata in modo altamente selettivo mediante un elettrodo del tipo a membrana, costituita da una sezione a forma di disco di un singolo cristallo di fluoruro di lantanio (LaF₃), fissata all'estremità di un tubo rigido di cloruro di polivinile. La soluzione di riempimento, contenuta all'interno del tubo, è una soluzione di fluoruro e cloruro di sodio, in cui è immerso un elettrodo a Ag/AgCl, il cui potenziale è determinato dall'attività degli ioni Cl⁻ in soluzione. L'attività degli ioni fluoruro è invece responsabile del potenziale generato sulla superficie interna della membrana; quando l'elettrodo viene immerso in una soluzione campione che contenga ioni fluoruro, l'attività di questi ultimi determina il potenziale della superficie esterna della membrana. Dalla differenza di potenziale che si misura tra questo elettrodo e l'elettrodo di riferimento (a calomelano o ad Ag/AgCl) si ricava l'attività dello ione fluoruro nella soluzione campione. La procedura descritta effettua l'estrazione su una quantità di fango tal quale pari a 1,00-3,00 g, che vengono pesati in apposito tubo da centrifuga da 50 mL e addizionati di 25 mL di acqua distillata; dopo aver chiuso ermeticamente il contenitore, si pone in agitazione per 30 minuti, quindi si effettua una centrifugazione della sospensione ottenuta (3000 rpm, 5 minuti). Il liquido limpido surnatante ottenuto in seguito a centrifugazione viene travasato in matraccio da 100 mL, quindi si ripete l'operazione una seconda volta effettuando nuovamente un'estrazione con

25 mL di acqua distillata sul residuo solido rimasto. Il liquido limpido ottenuto dopo centrifugazione viene unificato a quello precedente nel pallone di raccolta tarato da 100 mL, quindi si diluisce a volume con acqua distillata.

La lettura della concentrazione dello ione F^- nella soluzione campione viene effettuato dopo aver calibrato l'elettrodo con gli opportuni standard a concentrazione nota (ottenuti per diluizione di una soluzione standard concentrata di NaF). Soluzioni standard e campione (alla stessa temperatura), vengono poste, in quantità da 10 a 25 mL, in becher da 100 mL o contenitori analoghi; si procede quindi ad aggiungere un egual volume di soluzione tampone, avendo cura che il volume totale sia sufficiente a garantire una corretta immersione degli elettrodi. La misura si effettua quindi immergendo gli elettrodi in ciascuna delle soluzioni, iniziando l'agitazione e registrando il dato di concentrazione dopo circa 3 minuti di immersione (comunque sino a che la lettura non rimane costante).

La curva di calibrazione viene costruita misurando la concentrazione di ioni F^- nelle soluzioni standard e riportando, su scala semilogaritmica, i valori di potenziale rilevati (in mV) in funzione delle concentrazioni di F^- (in mg/L); il valore della concentrazione nella soluzione campione viene quindi ricavato da tale curva, conoscendo il valore di potenziale fornito dallo strumento (gli strumenti più moderni consentono di evitare il ricorso al supporto cartaceo in quanto sono in grado di effettuare direttamente la conversione del dato di potenziale rilevato in concentrazione). La formula di calcolo per ricavare la concentrazione di ioni fluoruro nel fango o nel rifiuto solido (in mg F/kg) è data dalla seguente relazione:

$$\text{mg F/kg} = 100 \frac{a}{p}$$

dove

a è la concentrazione (in mg/L F^-) ricavata dalla curva di taratura

p è il peso (in g) di fango o rifiuto solido

Il metodo di lettura della concentrazione degli ioni F^- con elettrodo specifico, pur essendo altamente selettivo per lo ione stesso, risente della presenza di alcuni ioni interferenti presenti nella soluzione campione; errori nel dato rilevato (dell'ordine di 0,1 mg/L per soluzioni con un contenuto in F^- di 1 mg/L) possono infatti essere causati da Cl^- (conc. > 20.000 mg/L), PO_4^{3-} (conc. > 50.000 mg/L), SO_4^{2-} (conc. > 50.000 mg/L), Fe (conc. > 200 mg/L) e da un'alcalinità ($CaCO_3$) > 7.000 mg/L.

19. Molibdeno

La determinazione del molibdeno nel compost viene richiesta per l'assegnazione del marchio di qualità ecologica (Ecolabel), quale parametro da determinare nel caso in cui i rifiuti destinati alla produzione di compost per il quale si voglia ottenere il marchio, provengano da attività industriali o siano rifiuti solidi urbani o fanghi di depurazione. Il limite fissato per la concentrazione di Mo (in mg/kg di sostanza secca), che in piccole concentrazioni risulta essenziale nel metabolismo di crescita delle piante essendo costituente di diversi enzimi (tra cui nitrato-riduttasi, nitrogenasi, ossidasi), è di 2 mg/kg di sostanza secca.

19.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione del molibdeno sono di seguito elencati:

- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. Vol.3. Parametri chimico-fisici. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985)**.
- Decreto Ministeriale del 24 marzo 1986. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n. 180 del 5 agosto 1986; D.lsp. del 28 settembre 1993. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi dei fertilizzanti- supplemento n.4", pubblicato nella G.U. n. 238 del 9 ottobre 1993; D.M. del 5 dicembre 1995. Approvazione dei "Metodi di analisi per il controllo ufficiale dei fertilizzanti- supplemento n.5", pubblicato nella G.U. n. 18 del 23 gennaio 1996. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti**.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997**.

19.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del molibdeno

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- modalità della digestione
- tecnica di misura

secondo lo schema indicato in **tabella 19.1**.

Dalla tabella 19.1 è possibile osservare come le metodiche prese in esame effettuino comunemente la determinazione di Mo nelle relative matrici solubilizzando l'elemento a seguito di una digestione acida a caldo e misurandone successivamente il contenuto mediante tecniche spettrofotometriche (in assorbimento atomico o in emissione al plasma). L'unica eccezione è rappresentata dai "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (D.lsp. del 28 settembre 1993 e D.M. del 5 dicembre 1995) i quali, in base al tenore in Mo nel concime analizzato (inferiore o superiore al 10%), effettuano il dosaggio secondo metodologie differenti.

Per quanto riguarda il pretrattamento del campione, le procedure esaminate operano in modo diversificato, in quanto effettuano in alcuni casi la determinazione su campione fresco o essiccato a 36°C (US.TMECC, 1997), in altri su campione essiccato a 105-110°C (Metodi analitici per i fanghi, IRSA-CNR). I "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" operano in modo differenziato a seconda del tipo di fertilizzante in esame (solido, fluido, pastoso), come riportato nel capitolo relativo alla preparazione del campione per l'analisi. In ogni caso, ad eccezione della determinazione su concimi con tenore in Mo \leq al 10% che viene effettuata su

un'aliquota di campione compresa tra 2 e 10 g, le rimanenti metodiche operano tutte su aliquote di circa 1 g; si pesano quantità anche inferiori (0,5 g) in caso di materiale essiccato, aumentando le quantità nel caso di materiale fresco tal quale (3 g).

Le tecniche di digestione utilizzate si differenziano per il tipo di reattivo acido utilizzato e per le condizioni adottate, le quali variano e vengono di conseguenza adattate in base al particolare tipo di matrice con cui l'operatore si trova a trattare.

Tabella 19.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del molibdeno (Mo)

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione | Tecnica di misura |
|---|---|--|--|--|
| Metodi Analitici per i Fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985) | Determinazione su materiale essiccato a 105-110°C | 0,5-1,0 g | Digestione in più riprese aggiungendo dapprima 10 mL di HNO ₃ conc., quindi 10 mL HNO ₃ conc. + 2 mL HClO ₄ conc. e continuando il riscaldamento fino a soluzione incolore. Trattamento con acqua acidulata, ripresa dell'ebollizione quindi filtrazione quantitativa e diluizione a volume in matraccio tarato. | Determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico |
| Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti: D.M. del 24 marzo 1986 | Campione preparato come descritto al cap. 2, par. 2.2.3 (Preparazione del campione per l'analisi) | 1g | Addizione di 10 mL di HCl conc., ebollizione su piastra riscaldata e prosecuzione dell'attacco fino a secchezza, trattamento del residuo con HCl 0,5N, filtrazione quantitativa e diluizione a volume in matraccio da 100 mL. | Determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico |
| Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti: D. Isp. del 28 settembre 1993 | Come D.M. del 24 marzo 1986 | Quantità di concime comprese tra 2 e 10 g, secondo la concentrazione di Mo attesa nel prodotto | Digestione con HCl 6M, aggiunto a piccole aliquote in quantità pari a 10 mL ogni grammo di campione + 50 mL di acqua; ebollizione su piastra riscaldata per 30 minuti, quindi raffreddamento, travaso quantitativo in matraccio tarato, diluizione a volume e filtrazione. Se necessario, eliminazione dei chelanti o complessanti organici mediante ossidazione con H ₂ O ₂ . | Determinazione mediante spettrofotometria UV-visibile; formazione del complesso colorato giallo-arancio [MoO(SCN) ₅] ²⁻ (per reazione di Mo con NH ₄ SCN in ambiente acido), la cui assorbanza è misurata alla lunghezza d'onda di 470 nm. |

Tabella 19.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del molibdeno (Mo)

| Metodica | Pretrattamento del campione | Aliquota di campione | Modalità della digestione | Tecnica di misura |
|--|---|--|---|---|
| Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti: D.M. del 5 dicembre 1995 | Come D.M. del 24 marzo 1986 | 1-2 g, secondo la concentrazione di Mo attesa nel prodotto | Digestione con HCl 6M, aggiunto a piccole aliquote in quantità pari a 10 mL ogni grammo di campione + 50 mL di acqua; ebollizione su piastra riscaldata per 30 minuti, quindi raffreddamento, travaso quantitativo in matraccio tarato, diluizione a volume e filtrazione. Se necessario, eliminazione dei chelanti o complessanti organici mediante ossidazione con H ₂ O ₂ . | Determinazione di tipo gravimetrico basata sulla reazione di Mo con 8-idrossichinolina, in seguito alla quale si forma un precipitato di ossinato di molibdenile; dopo filtrazione su crogiolo filtrante e ripetuti lavaggi con acqua calda, si essicca a 130-135°C fino a peso costante. |
| US.TMECC, 1997 | a) Tecnica a microonde: essiccamento all'aria (36°C) b) Tecnica classica: determinazione su materiale fresco tal quale | a) 0,5 g b) 1,00-3,00 g | a) Addizione di 10 mL di HNO ₃ conc. e mineralizzazione per 10 minuti con forno a microonde; terminato l'attacco, travaso quantitativo in matraccio tarato e diluizione a volume, con eventuali operazioni di chiarificazione della soluzione da sottoporre a misura se necessario b) Addizione di HNO ₃ dil. (1:1), HNO ₃ conc., HCl conc., H ₂ O ₂ al 30% in differenti rapporti, riscaldamento a ricadere alla temperatura di 95°C; terminata la digestione, raffreddamento, travaso quantitativo in matraccio tarato da 100 mL e diluizione a volume. | Determinazione quantitativa mediante spettrofotometria di assorbimento atomico o di emissione al plasma |

E' da osservare, come già riportato nel capitolo relativo alla determinazione dei metalli pesanti (cap. 15), come l'utilizzo della tecnica a microonde consenta di ridurre notevolmente i tempi d'attacco, sia per il numero delle operazioni manuali richieste sia per la velocità di mineralizzazione che l'attacco mediante microonde garantisce.

Questa caratteristica riveste notevole importanza nella valutazione di un procedura analitica ai fini di scegliere la sua applicabilità nella specifica realtà laboratoristica, per la quale il fattore tempo risulta spesso determinante. A tal proposito, è da osservarsi come le procedure descritte dai "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (D.lsp. del 28 settembre 1993 e D.M. del 5 dicembre 1995) comprendono nella fase di digestione acida un ulteriore attacco con H_2O_2 al fine di eliminare i chelanti e complessanti organici che andrebbero ad inficiare il risultato analitico nei successivi dosaggi; tale operazione può essere omessa nella determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in quanto l'eventuale presenza di composti organici non va ad incidere sul risultato. In tal senso, tali procedure risultano maggiormente laboriose rispetto alle rimanenti descritte, le quali, oltre ad effettuare la mineralizzazione in tempi più rapidi, utilizzano come metodologia di misura tecniche spettrofotometriche ormai consolidate, di nota efficacia e affidabilità.

19.3 Metodica proposta: determinazione di Mo

19.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura per la determinazione del molibdeno totale nel compost basata sulla metodica riportata nei "Test methods for examination of composting and compost", First Edition, The U.S. Composting Council, 1997.

La determinazione di Mo nel compost assume importanza nella valutazione delle caratteristiche qualitative che ne condizionano l'impiego agronomico in quanto tale elemento, essenziale nel metabolismo di crescita delle piante quando nelle concentrazioni ottimali, diviene un potenziale inquinante in caso esse eccedano determinati limiti. La valutazione della concentrazione di tale elemento, come precedentemente riportato, viene richiesta soltanto nel caso in cui le matrici di partenza utilizzate per la produzione del compost in esame provengano da processi industriali o siano rifiuti solidi urbani.

La metodica di seguito proposta effettua la determinazione di Mo secondo una procedura ormai consolidata nella maggior parte dei laboratori d'analisi per la rapidità d'esecuzione e l'attendibilità del dato analitico prodotto, che prevede la mineralizzazione per attacco acido della matrice in esame secondo la tecnologia a microonde e la successiva lettura della concentrazione dell'elemento mediante spettrofotometria di assorbimento atomico o di emissione al plasma.

19.3.2 Preparazione del campione

La preparazione del campione da sottoporre ad analisi prevede un essiccamento all'aria, in stufa ventilata a circa $40^\circ C$, del materiale fresco tal quale, non sottoposto ad alcuna operazione di setacciatura e la successiva macinazione fino a dimensioni $< 0,2$ mm. L'unica operazione richiesta al fine di garantire la rappresentatività del campione in esame è pertanto una omogeneizzazione manuale della massa del materiale fresco prima del prelievo dell'aliquota da essiccare in stufa.

19.3.3 Apparecchiature e reagenti

- a) Spettrofotometro per assorbimento atomico dotato di lampada specifica per Mo (in alternativa, spettrofotometro per emissione al plasma, ICP)
- b) Mineralizzatore a microonde provvisto di appositi contenitori dotati di chiusura a tenuta e valvola di sicurezza per i rischi in caso di sovrappressione
- c) HNO₃ concentrato (al 65%)
- d) Acqua distillata o deionizzata
- e) Filtri in cellulosa per filtrazioni rapide
- f) Imbuti per filtrazione
- g) Matracci tarati da 100 mL

19.3.4 Procedimento

La determinazione di Mo secondo la tecnica di mineralizzazione a microonde prevede di utilizzare materiale essiccato (40°C), pesato in quantità pari a 0,5 g in apposito provettone dotato di sistema di chiusura a tenuta per i rischi di sovrappressione; si aggiungono 10 mL di HNO₃ concentrato, quindi si imposta la digestione al microonde per una durata di 10 minuti. Terminato l'attacco acido, si raffredda la soluzione del mineralizzato quindi si filtra quantitativamente in matraccio tarato da 100 mL (utilizzando comune filtro in cellulosa) e si diluisce a volume con acqua distillata o deionizzata; la soluzione così ottenuta, opportunamente diluita se necessario in base al contenuto atteso in Mo, viene utilizzata per la misura spettrofotometrica all'assorbimento atomico o al plasma. Entrambe le tecniche prevedono di effettuare la misura della concentrazione dello specifico elemento nel campione in esame previa calibrazione dello strumento con opportune soluzioni standard a concentrazione nota.

19.3.5 Calcolo

Il contenuto in Mo si ricava dalla seguente relazione

$$\text{Mo (mg/kg s.s.)} = \frac{C \times D \times 100}{P} \times F$$

dove

Mo è la concentrazione di Mo nel compost espressa in mg/kg ST

C è la concentrazione del metallo, espressa in mg/L, ricavata dalla curva di taratura

D è il fattore di diluizione

100 è il volume del matraccio di raccolta del mineralizzato (in mL)

P è il peso del compost sottoposto ad analisi (g di sostanza secca all'aria)

F è il fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca a 105°C ($F = 100/(100 - \text{Ur}\%)$), dove Ur% è l'umidità residua)

19.3.6 Valutazione dei risultati

Conformemente a quanto previsto dalla Decisione della Commissione 7 aprile 1998 che stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione del marchio comunitario di qualità ecologica agli ammendanti (98/488/CE), ai fini dell'assegnazione del marchio, gli ammendanti derivanti da rifiuti industriali e rifiuti urbani devono rispondere ai seguenti requisiti:

- Molibdeno inferiore a 2 mg/kg s.s.

19.3.7 Osservazioni

La metodica descritta si basa su una tecnologia che negli ultimi anni è andata via via sempre più affermandosi ed è ormai comunemente adottata nella maggior parte dei laboratori d'analisi; nonostante la semplice operatività da essa richiesta, alcune particolari attenzioni sono d'obbligo al fine di garantire una completa mineralizzazione e un recupero quantitativo degli elementi che si desidera determinare.

Affinchè la piccola aliquota di campione sottoposta ad attacco acido sia rappresentativa dell'intera massa del materiale in esame, è necessario che sia il trattamento in stufa ventilata del materiale fresco tal quale sia il prelievo della quantità prescelta di campione macinato, siano preceduti da adeguata omogeneizzazione.

L'utilizzo del forno a microonde, grazie ai nuovi sistemi attualmente disponibili, richiede semplici operazioni manuali, tra cui particolare attenzione è da porsi alla fase di impostazione del programma d'attacco e al controllo preventivo del sistema di chiusura a tenuta dei recipienti e del dispositivo di sicurezza previsto per i rischi in caso di sovrappressione. Tali accortezze risultano necessarie al fine di evitare fuoriuscite del campione durante l'attacco causate da eccessivi innalzamenti della pressione o della temperatura. Le operazioni che seguono la digestione (filtrazione quantitativa in matraccio tarato e diluizione a volume con acqua) devono essere eseguite con la massima cura in quanto eventuali perdite di campione durante il travaso compromettono irreversibilmente l'intera analisi e richiedono la ripetizione completa della procedura.

La misura spettrofotometrica della concentrazione di Mo nella soluzione del mineralizzato (mediante strumentazione che operi in assorbimento atomico o in emissione al plasma) risulta di semplice esecuzione grazie all'ormai consolidata esperienza dei laboratori d'analisi nell'utilizzo delle tecniche sopracitate. La calibrazione dello strumento con soluzioni standard dell'elemento indagato a concentrazioni note costituisce una delle fasi cui prestare maggior cura, in quanto un'operazione condotta in modo non corretto conduce a risultati erronei; al fine di preparare correttamente gli standard di calibrazione è opportuno utilizzare prodotti di purezza elevata, assicurarsi della pulizia della vetreria in uso ed effettuare pesate con bilancia analitica di precisione.

19.3.8 Riferimenti bibliografici

- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition.

