



ANPA

Agenzia Nazionale per la
Protezione dell'Ambiente

Metodi di analisi del compost

Manuale ANPA

Informazioni legali

L'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma

Unità Normativa Tecnica

www.anpa.it

© ANPA Manuali e Linee guida 3/2001

ISDN 88-448-0258-9

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Coordinamento ed elaborazione grafica

ANPA, Immagine

Grafica di copertina: *Franco Iozzoli*

Foto di copertina: *Paolo Orlandi*

Coordinamento tipografico

ANPA, Dipartimento Strategie Integrate Promozione e Comunicazione

Impaginazione e stampa

SPED S.r.l. - Via di Scorticabove, 151 00156 Roma - Tel 06 4115158 r.a.

Stampato su carta TCF

Finito di stampare nel mese di dicembre 2001

Il presente manuale è stato elaborato dall'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente Unità Normativa Tecnica, in collaborazione con le Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente.

L'impostazione, il coordinamento e la stesura finale sono a cura di
Rosanna LARAIA, Responsabile dell'Unità Normativa Tecnica - ANPA.

La Redazione è stata a cura del Gruppo di lavoro composto da:
Francesca LUCIGNANO (ANPA)
Liliana CORTELLINI, Andrea Massimiliano LANZ (collaboratori ANPA)
Lorena FRANZ, Paolo GIANDON (ARPA Veneto)
Pina NAPPI (ARPA Piemonte)
Rossella FRANCALENCI, Gianna GAVILLI (ARPA Toscana)
Daniela BALLARDINI, Lucia RUBBI (ARPA Emilia Romagna)
Marisa MEGLIOLI, Sergio PICCININI, Daniela SASSI (Centro Ricerche Produzioni Animali di Reggio Emilia)

Si ringrazia per la collaborazione la Dott.ssa Maria Belli responsabile dell'Unità Interdipartimentale di Metrologia Ambientale - ANPA

Si ringraziano inoltre:
Gianni MENCHINI, Marta PLAZZOTTA (ARPA Friuli Venezia Giulia)
Nicoletta DOTTI, Donatella GRIMALDI, Marina PICCA (ARPA Liguria)
Claudio COPPI (ARPA Toscana)
Claudio FREZET (ARPA Valle d'Aosta)

Il manuale è il risultato di una attività di studio sul compostaggio, finalizzata all'acquisizione di elementi tecnici a supporto dell'elaborazione di proposte di normativa tecnica e della piena applicazione delle normative in vigore ed è stata condotta in collaborazione con il Centro Ricerche Produzioni Animali di Reggio Emilia, Settore Ambientale.

L'indagine relativa alle metodiche per la caratterizzazione del compost di qualità, di cui il presente manuale rappresenta un elaborato di sintesi, si pone l'obiettivo di analizzare e comparare, per ciascun parametro di interesse, le diverse metodiche previste dalla normativa nazionale per matrici quali compost, fanghi di depurazione, fertilizzanti commerciali, suoli, nonché le metodiche previste in manuali elaborati in altri Paesi, specificatamente finalizzati alla caratterizzazione del compost.

Ciò al fine di fornire un supporto conoscitivo per giungere ad una proposta di metodica per ciascun parametro, da sottoporre ai laboratori del sistema delle Agenzie per un'analisi critica ed un'implementazione.

Questo manuale intende costituire un primo contributo in vista dell'obiettivo di giungere all'applicazione di metodiche di analisi quanto più possibile uniformi per la specifica matrice organica costituita dal compost di qualità, proveniente da matrici selezionate. Quest'ultimo, come è noto, può rientrare, ove rispondente a specifici requisiti, tra i fertilizzanti commerciali ammessi alla commercializzazione e quindi non soggetti a limiti di impiego, a norma della L. 748 del 19 ottobre 1984, e successive modifiche e integrazioni, in particolare del DM 27 marzo 1998.

Altre metodiche prese in esame nel manuale, quali ad esempio l'indice di respirazione, vanno assumendo sempre maggiore significato ai fini della caratterizzazione del grado di stabilità delle matrici organiche: si è, pertanto, ritenuto di fornire un quadro delle conoscenze, evidenziando eventuali aspetti critici.

Si auspica che l'attività iniziata con l'elaborazione del presente manuale possa vedere uno sviluppo con l'ulteriore messa a punto delle metodiche e l'esecuzione di test di intercalibrazione tra i laboratori del sistema delle Agenzie, anche al fine di individuare i requisiti di ripetibilità accuratezza e precisione delle misure.

Indice

1.	Campionamento	9
1.1	Riferimenti consultati	9
1.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per il campionamento	10
1.3	Metodica di campionamento proposta	12
1.3.1	Definizioni	12
1.3.2	Considerazioni generali	12
1.3.3	Campionamento da cumuli o andane a diverso stadio di maturazione	13
1.3.4	Campionamento da sistemi chiusi e impianti a ciclo continuo e discontinuo	13
1.3.5	Campionamento di compost in contenitori	14
1.3.6	Trasporto e stoccaggio	14
1.3.7	Etichettatura del campione	14
1.3.8	Riferimenti bibliografici	14
	Scheda I - Metodo della quartatura	15
2.	Preparazione del campione per l'analisi	17
2.1	Riferimenti consultati	17
2.2	Esame comparativo delle metodiche per la preparazione del campione	17
2.3	Metodica proposta: determinazione della metodica per la preparazione del campione per l'analisi	20
2.3.1	Osservazioni preliminari	20
2.3.2	Materiali e reagenti	20
2.3.3	Procedimento	20
2.3.3.1	Preparazione del campione per la determinazione di: umidità, ph, conducibilità e salinità, n totale, n ammoniacale, granulometria, inerti, indice di respirazione, mercurio totale, arsenico	21
2.3.3.2	Preparazione del campione per la determinazione di: carbonio organico, carbonio unico e fulvico, metalli totali e cromo esavalente, ceneri, selenio, fluoruri e molibdeno	21
2.3.4	Osservazioni	22
2.3.5	Riferimenti bibliografici	22
3.	Granulometria	23
3.1	Riferimenti consultati	23
3.2	Metodica proposta per la determinazione della granulometria	23
3.2.1	Osservazioni preliminari	23
3.2.2	Preparazione del campione	23
3.2.3	Apparecchiature e reagenti	23
3.2.4	Procedimento	23
3.2.5	Calcolo	24
3.2.6	Osservazioni	24
3.2.7	Riferimenti bibliografici	24
4.	Inerti	25
4.1	Riferimenti consultati	25
4.2	Metodica proposta: determinazione dei materiali inerti totali (vetro, plastica, metalli)	25

4.2.1	Osservazioni preliminari	25
4.2.2	Preparazione del campione	25
4.2.3	Apparecchiature e reagenti	25
4.2.4	Procedimento	26
4.2.5	Calcolo	26
4.2.6	Valutazione dei risultati	27
4.2.7	Osservazioni	27
4.2.8	Riferimenti bibliografici	28
5.	Umidita' e sostanza secca (solidi totali)	29
5.1	Riferimenti consultati	29
5.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dell'umidità e della sostanza secca (solidi totali)	29
5.3	Metodica proposta: determinazione della sostanza secca e dell'umidità	31
5.3.1	Osservazioni preliminari	31
5.3.2	Preparazione del campione	31
5.3.3	Materiali	31
5.3.4	Procedimento	31
5.3.5	Calcolo	31
5.3.6	Valutazione dei risultati	32
5.3.7	Osservazioni	32
5.3.8	Riferimenti bibliografici	32
5.4	Metodica proposta: determinazione dell'umidità residua	32
5.4.1	Osservazioni preliminari	32
5.4.2	Preparazione del campione	32
5.4.3	Materiali	33
5.4.4	Procedimento	33
5.4.5	Calcolo	33
5.4.6	Riferimenti bibliografici	33
6.	Solidi volatili (perdita all'incenerimento) e ceneri	35
6.1	Riferimenti consultati	35
6.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione delle sostanze volatili e delle ceneri	35
6.3	Metodica proposta: determinazione dei solidi volatili (perdita all'incenerimento, sv) e ceneri	37
6.3.1	Osservazioni preliminari	37
6.3.2	Preparazione del campione	37
6.3.3	Materiali	37
6.3.4	Procedimento	37
6.3.5	Calcolo	37
6.3.6	Osservazioni	38
6.3.7	Riferimenti bibliografici	38

7.	Solidi volatili biodegradabili	39
7.1	TMECC, US composting council, 1997	39
7.2	Adani F., Tombone F., Genevini P.L., Calcaterra E.: "Stabilization of municipal solid waste fractions: a laboratory approach", pubblicato su Uta Technology & Environment International Edition, 4 (1998): 2-8	40
7.3	Osservazioni	41
8.	PH	43
8.1	Riferimenti consultati	43
8.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del PH	43
8.3	Metodica proposta: Determinazione del PH	45
8.3.1	Osservazioni preliminari	45
8.3.2	Preparazione del campione	46
8.3.3	Materiali e reagenti	46
8.3.4	Procedimento	46
8.3.5	Calcolo	46
8.3.6	Valutazione dei risultati	46
8.3.7	Osservazioni	46
8.3.8	Riferimenti bibliografici	47
9.	Conducibilita' e salinita'	49
9.1	Riferimenti consultati	49
9.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione di conducibilità e salinità	49
9.3	Metodica proposta: Determinazione di conducibilità e salinità	51
9.3.1	Osservazioni preliminari	51
9.3.2	Preparazione del campione	51
9.3.3	Materiali e reagenti	52
9.3.4	Procedimento	52
9.3.5	Calcolo	52
9.3.6	Osservazioni	53
9.3.7	Riferimenti bibliografici	53
10.	Carbonio organico	55
10.1	Riferimenti consultati	55
10.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del carbonio organico totale (TOC)	55
10.3	Metodica proposta: Determinazione del carbonio organico totale (TOC)	59
10.3.1	Osservazioni preliminari	59
10.3.2	Preparazione del campione	59
10.3.3	Materiali e reagenti	59
10.3.4	Procedimento	60
10.3.5	Calcolo	61
10.3.6	Valutazione dei risultati	61
10.3.7	Riferimenti bibliografici	62

11.	Carbonio organico estraibile (tec) e carbonio umico (ha + fa)	63
11.1	Riferimenti consultati	63
11.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e del carbonio Umico (HA+FA)	63
11.3	Metodica proposta: determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e carbonio Umico (HA + FA)	66
11.3.1	Osservazioni preliminari	66
11.3.2	Preparazione del campione	67
11.3.3	Materiali e reagenti	67
11.3.4	Procedimento	67
11.3.5	Calcolo	69
11.3.6	Valutazione dei risultati	70
11.3.7	Riferimenti bibliografici	70
12.	Indice di respirazione	71
	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.	72
12.1	Descrizione sintetica delle metodiche	72
12.1.1	Metodi statici a volume costante	72
12.1.2	Metodi statici a volume e pressione costante	74
12.1.3	Metodi dinamici	80
12.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dell'indice di respirazione	85
12.3	Riferimenti bibliografici	87
13.	Azoto totale	89
13.1	Riferimenti consultati	89
13.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dell'azoto totale	89
13.3	Metodica proposta: determinazione dell'azoto totale con metodo Kjeldahk (NTK)	93
13.3.1	Osservazioni preliminari	93
13.3.2	Preparazione del campione	93
13.3.3	Materiali e reagenti	94
13.3.4	Procedimento	94
13.3.5	Calcolo	94
13.3.6	Osservazioni	95
13.3.7	Riferimenti bibliografici	96
14.	Azoto organico	97
14.1	Riferimenti consultati	97
14.2	Metodica proposta: determinazione dell'azoto totale (NTK)	97

14.2.1	Osservazioni preliminari	97
14.2.2	Preparazione del campione	97
14.2.3	Materiali e reagenti	97
14.2.4	Procedimento	98
14.2.5	Calcolo	98
14.2.6	Valutazione dei risultati	99
14.2.7	Osservazioni	99
14.2.8	Riferimenti bibliografici	99
15.	Metalli totali	101
15.1	Riferimenti consultati	101
15.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dei metalli pesanti (CD, CR, CU, HG, NI, PB, ZN)	101
15.3	Metodica proposta: determinazione dei metalli totali (CD, CR, CU, HG, NI, PB, ZN)	106
15.3.1	Osservazioni preliminari	106
15.3.2	Preparazione del campione	107
15.3.3	Apparecchiature e reagenti	107
15.3.4	Procedimento	107
15.3.5	Calcolo	108
15.3.6	Condizioni strumentali	109
15.3.7	Valutazione dei risultati	109
15.3.8	Osservazioni	109
15.3.9	Riferimenti bibliografici	110
16.	Cromo esavalente	111
16.1	Riferimenti consultati	111
16.2	Esame comparativo delle due metodiche per la determinazione del cromo esavalente	111
16.3	Metodica proposta: determinazione del cromo esavalente	115
16.3.1	Osservazioni preliminari	115
16.3.2	Preparazione del campione	115
16.3.3	Apparecchiature e reagenti	115
16.3.4	Procedimento	115
16.3.5	Calcolo	116
16.3.6	Valutazione dei risultati	116
16.3.7	Osservazioni	116
16.3.8	Riferimenti bibliografici	116
17.	Arsenico e selenio	117
17.1	Riferimenti consultati	117
17.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione di AS e SE	117
17.3	Metodica proposta: determinazione di AS e SE	120
17.3.1	Osservazioni preliminari	120
17.3.2	Preparazione del campione	120

17.3.3	Apparecchiature e reagenti	120
17.3.4	Procedimento	121
17.3.5	Calcolo	121
17.3.6	Valutazione dei risultati	121
17.3.7	Osservazioni	122
17.3.8	Riferimenti bibliografici	122
18.	Fluoruri	123
18.1	Riferimenti consultati	123
18.2	Descrizione sintetica della metodica	123
18.2.1	Metodi analitici per i fanghi (irsa-cnr, marzo 1996)	123
19.	Molibdeno	125
19.1	Riferimenti consultati	125
19.2	Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del molibdeno	125
19.3	Metodica proposta: Determinazione di MO	128
19.3.1	Osservazioni preliminari	128
19.3.2	Preparazione del campione	128
19.3.3	Apparecchiature e reagenti	129
19.3.4	Procedimento	129
19.3.5	Calcolo	129
19.3.6	Valutazione dei risultati	129
19.3.7	Osservazioni	130
19.3.8	Riferimenti bibliografici	130

I. Campionamento

Per campionamento del compost si intende il prelievo di una o più aliquote di rifiuto o altro materiale, condotto in modo tale che i risultati analitici ottenuti dalle analisi su di esso eseguite siano rappresentativi dell'intera massa da caratterizzare.

Il campionamento rappresenta la prima operazione di ogni determinazione analitica che ha lo scopo di caratterizzare una massa costituita da materiali organici di genere diverso. Esso condiziona pertanto in modo sostanziale il significato e la rappresentatività dei risultati analitici ottenuti.

In tutte le metodiche analizzate vengono espressi alcuni concetti comuni, di seguito riassunti:

- *campione singolo o sottocampione o campione elementare o incremento campione*: quantità di materiale proveniente da ogni singolo prelevamento dal lotto o partita in esame;
- *campione composito o campione globale*: quantità di materiale ottenuta dal rimescolamento di tutti i campioni singoli o elementari;
- *campione finale o ridotto*: quantità di materiale inviata al laboratorio. Può corrispondere al campione globale o essere un'aliquota di questo.

I.1 Riferimenti consultati

- 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.**
- 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.
- In seguito, **IRSA - CNR, Metodi analitici per i fanghi, 1984.**
- Decreto Ministeriale 19 luglio 1989 "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 1" Supplemento ordinario n. 64 alla G.U. n. 196 del 23 agosto 1989. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi dei fertilizzanti, 1989.**
- Norma UNI n°10802. "Rifiuti - Rifiuti liquidi e granulari, pastosi e fanghi. Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati", 1999. In seguito, Norma UNI 10802, 1999.
- Norma UNI EN ISO n° 5667-13. "Qualità dell'acque. Campionamento. Guida al campionamento dei fanghi provenienti da attività di trattamento delle acque di scarico", 2000. In seguito, **Norma UNI EN ISO 5667-13, 2000.**
- 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, 1994.**
- Norma UNI n. 9903 Parte 3a - "Combustibili solidi non minerali ricavati da rifiuti (RDF) - Indicazioni di base per il campionamento sistematico dei combustibili", 1992. Di seguito **Norma UNI n. 9903, 1992.**
- Norma CEN EN 12579:1999 "Campionamento di ammendanti e dei mezzi di crescita. In seguito **CEN EN 13040, 1999."**
- **IUPAC**, Nomenclature for Sampling in Analytical Chemistry (Recomendations 1990) Pure and Applied Chemistry, vol. 62, n°6 pp. 1193-1298.

1.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per il campionamento

Le diverse metodiche di campionamento esaminate, come evidenziato nella tabella 1.1., si differenziano per:

- numero minimo di campioni elementari per campione composito;
- numero minimo di campioni composti per partita di prodotto;
- frequenza di campionamento;
- quantità minima di materiale per campione elementare e per campione composito.

Tabella 1.1 - Confronto tra le metodiche di campionamento esaminate

Metodica	Peso campione elementare	Numero minimo campioni elementari	Numero campioni elementari in funzione della quantità e/o giacitura	Peso campione composito	Modalità di prelievo
Regione Piemonte, 1998	1,5 - 2 kg	7	7 ogni 200 m ³	3 kg	campion. casuale su reticolo bi- o tridimensionale
CNR - IRSA, 1984	n.p.	n.p.	n.p.	4 kg	in più punti su piani orizzontali e a quote diverse
Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1989	n.p.	7 o 4	Da 7 a 40 per partite di peso > 80 t di prodotti sfusi o fluidi in contenitori di peso >100 kg Minimo 4, max 20 (imballaggi) per partite di almeno 400 imballaggi, prodotti solidi imballati o fluidi in contenitori 1 kg < peso ≤ 100 kg	4 kg	Nessuna indicazione
Norma UNI 10802, 1999	n.p.	n.p.	Se in piccoli contenitori, prelievo del 10% del numero totale della partita.	n.p.	Da ammassi di grosse dimensioni: prelievo da più punti di accesso o miscelazione e separazione in ammassi più piccoli accessibili. Per materiale in movimento prelievo quando il prodotto cade in flusso libero.
Norma UNI EN ISO 5667-13, 2000	n.p.	ISO 5667-1; ISO 5667, 14	Per campionamento di fanghi disidratati da cumuli e stoccaggi eseguito mediante carotaggi, il campione composito dovrebbe essere costituito da un numero di carote $n_{sp} = \pm \sqrt{V}$, dove V è il Volume nominale della riserva in m ³ Si raccomanda che il valore di sp sia compreso tra 4 e 30	n.p., fornite indicazioni generali; per fanghi disidratati descritta la tecnica della quaratura	Vengono indicate diverse tecniche di campionamento (da tubazioni, da canali aperti, da cumuli e stoccaggi da cassoni, da nastri trasportatori)

Tabella I.1 (segue) - Confronto tra le metodiche di campionamento esaminate

Metodica	Peso campione elementare	Numero minimo campioni elementari	Numero campioni elementari in funzione della quantità e/o giacitura	Peso campione composito	Modalità di prelievo
FCQAO, 1994	3 o 5 L oppure: $G=0,06^{\ast}D$ G = peso minimo del campione (kg) D = pezzatura del materiale (mm)	Materiali in "giacenza dinamica con quantità ≤ 50 t": 5 per prodotti con granulometria < 20 mm 10 se più grossolani	1 ogni 5 t per compost di granulom. > 20 mm (max 15 per depositi di oltre 150 t) 1 ogni 10 t per compost di granulom. < 20 mm (max 10 per depositi di oltre 150 t) 10 campioni per veicolo	20 L	Deposito statico: almeno 5 prelievi per piano orizzontale esplorato con sonda perforatrice. Sezione di cumulo e simili: aliquote uguali prelevate per tutta l'altezza. Minimo 30 L per sezione. Materiale in movimento: rispetto del numero minimo di prelievi.
US.TMECC, 1997	1L	Almeno 20, prelevati in almeno 5 punti o posizioni a 2 altezze e a 2 profondità	Compostaggio in andana: prelievo di 75 campioni elementari.	12 L	Compostaggio in andana: prelievo a 3 altezze (5 campioni elementari per ciascuna altezza) in corrispondenza di almeno 5 sezioni scelte a caso. Sistemi a reattore chiuso, a trincea dinamica: prelievo allo scarico ripetuto nello stesso giorno e per più giorni. Cumuli in maturazione o cumuli statici: miscelazione ripetuta e prelievo numero minimo di campioni
Norma UNI n. 9903	Pezzature < 16 mm: 1 kg Pezzature tra 16 e 50 mm: 3 kg	n.p.	Per partite omogenee: 15, 25 o 30 a seconda che il materiale sia prelevato da nastro fermo, contenitori o depositi. Per partite eterogenee, i numeri sopra salgono rispettivamente a 35, 50 e 70	n.p.	Da nastro fermo: prelievo di intere sezioni trasversali di almeno 3 volte la pezzatura (min. 30 mm), ad intervalli quantitativi regolari. Da contenitori o depositi: prelievo a diverse profondità su tutta la superficie in punti equidistanti.
Norma EN 12579:1999	0.5 L	Almeno 12	Prelievo di un numero di campioni elementari in numero pari a: $0,5^{\ast}(V^{1/2})$ V=volume del lotto da campionare in m^3) con un minimo di 12 e un massimo di 30 prelievi	5 L per analisi chimiche; 5 L per analisi fisiche; 5 L per il test biologico; 30 L per densità apparente	Da prodotto sfuso prelievo da tante zone diverse quanti sono i campioni elementari evitando di prelevare materiali che si trovino a distanza minore di 50 mm da qualunque superficie. Da prodotto insacchettato i prelievi devono essere fatti casualmente.

n.p. = non previsto

1.3 Metodica di campionamento proposta

1.3.1 Definizioni

Di seguito si riportano le definizioni dei termini specifici impiegati:

- *campione elementare*: quantità di materiale proveniente da ogni singolo prelievo dal lotto o partita in esame;
- *campione composito*: quantità di materiale ottenuta dal rimescolamento di tutti i campioni singoli o elementari;
- *campione finale o ridotto*: quantità di materiale inviata al laboratorio. Può corrispondere al campione composito o essere un'aliquota di quest'ultimo.

1.3.2 Considerazioni generali

Per campionamento si intende il prelievo di una o più aliquote di compost a diverso stadio del processo di compostaggio condotto in modo tale che il campione risulti rappresentativo della massa da caratterizzare, cosicchè i risultati analitici ottenuti dalle analisi su di esso eseguite siano rappresentativi della medesima.

Il campionamento rappresenta pertanto l'operazione preliminare di ogni determinazione analitica avente lo scopo di caratterizzare una massa costituita da materiali organici di genere diverso. Esso condiziona in modo sostanziale il significato e la rappresentatività dei risultati analitici ottenuti.

Le modalità di campionamento devono tenere conto di diversi aspetti: natura e pezzatura dei materiali, tecnica di produzione (ad esempio, ciclo continuo e ciclo discontinuo) e tipo di giacitura del materiale (depositi o cumuli, sacchi, ecc.).

In altre parole, occorre valutare:

- la pezzatura del materiale: tale aspetto assume maggiore importanza nel caso di campionamento delle matrici in ingresso, più grossolane ed eterogenee.
- l'entità della partita o lotto di produzione da campionare in relazione al tempo (ad esempio: 300 t ogni 30 giorni prodotte da un sistema discontinuo a cumuli o 10 t ogni giorno prodotti da un sistema a trincea dinamica che opera in continuo);
- la giacitura del materiale. Si parla di "giacitura statica" in caso di cumuli o andane da processo in corso o appena concluso, cumuli di grosse dimensioni (cumuli in maturazione o in stoccaggio), materiale in depositi a silos, materiale in contenitori (container, autoveicoli, sacchi, ecc.). La "giacitura dinamica" comprende tutti i casi in cui il materiale è in movimento (scarico dalla trincea, o dal reattore di compostaggio, da un nastro di trasporto, ecc.).

In funzione delle tecnologie di trattamento adottate per la produzione di compost, si ritiene che tutti gli aspetti sopra illustrati possano essere ricondotti a tre tipologie principali di campionamento:

- campionamento da cumuli a diverso stadio di maturazione;
- campionamento da impianti a scarico continuo e da reattori chiusi;
- campionamento di compost in contenitori.

In linea generale, per tutte le casistiche esaminate, valgono le seguenti indicazioni:

- i punti di campionamento dovranno essere tanto più numerosi quanto maggiore è la eterogeneità del materiale;
- il prelievo deve interessare tutta la massa (zone interne, intermedie ed esterne), con l'esclusione dello strato superficiale (circa 10 cm), soprattutto in caso di cumuli non movimentati da tempo.

1.3.3 Campionamento da cumuli o andane a diverso stadio di maturazione

Nel caso di compostaggio in andane, prima di procedere al campionamento, occorre individuare un tratto sufficientemente lungo di cumulo costituito da materiale allo stesso stadio di processo; ciò vale soprattutto in caso di cumuli gestiti in continuo.

Per il campionamento del cumulo individuato o comunque di un generico cumulo procedere nel modo seguente:

- individuare almeno 3 posizioni (sezioni) equidistanti lungo l'andana o il perimetro del cumulo;
- in corrispondenza di ogni posizione prelevare almeno 4 campioni a due altezze (un terzo e due terzi dell'altezza del cumulo) e due profondità verso il cuore del cumulo (30-50 cm e oltre 1,0 m), tenendo presente che ogni campione elementare deve essere di almeno 1,5 kg.

Il numero minimo di campioni elementari sarà pertanto pari a 12. In relazione al volume del lotto in esame, si consiglia il prelievo di almeno 12 campioni elementari ogni 200-300 m³.

Nel caso di cumuli di grosse dimensioni (cumuli in maturazione o in stoccaggio, costituiti dall'unione di diversi cumuli in compostaggio) è consigliabile prevedere un'accurata miscelazione con pala prima di procedere al prelievo dei campioni elementari, soprattutto nel caso in cui il perimetro del cumulo non sia completamente accessibile. E' opportuno prevedere più campioni compositi, costituiti per zone diverse, anche in relazione allo scarto temporale tra primo e ultimo materiale stoccato.

Il campione composito, costituito da almeno 18 kg di materiale, deve essere ripetutamente miscelato; da questo si preleva il campione finale di almeno 3 kg. Tale quantità di campione risulta sufficiente per l'esecuzione delle analisi chimiche, microbiologiche e parassitologiche. Qualora debbano essere eseguite analisi quali indice di respirazione (in particolare indice di respirazione dinamico) o test di tossicità può risultare necessario incrementare la dimensione del campione. Nel caso in cui il campione composito risulti costituito da quantità consistenti di materiale (ad es. oltre 400-500 kg) per il prelievo del campione finale si consiglia di ricorrere al metodo della quartatura (Scheda 1).

1.3.4 Campionamento da sistemi chiusi e impianti a ciclo continuo e discontinuo

Nel caso di sistemi di compostaggio basati su tecnologie complesse, tutte comunque diverse dal sistema "a cumuli aerati e/o rivoltati meccanicamente" (quali corsie orizzontali a ciclo continuo e discontinuo, biocelle, biocontainers, ma anche sistemi chiusi come bioreattori orizzontali e verticali), è consigliabile eseguire il campionamento all'atto dello scarico, che può essere continuo o discontinuo.

Il campione composito deve essere costituito da campioni elementari prelevati durante l'operazione di scarico per tutta la durata dell'operazione stessa.

I campioni elementari, in attesa di essere uniti e miscelati per la formazione del campione composito, devono essere adeguatamente conservati.

Nel caso in cui il campionamento venga effettuato sul lotto giornaliero scaricato già messo a parco, i campioni elementari sono prelevati con lo stesso criterio indicato al paragrafo 1.3.3 (campionamento da cumulo).

In alternativa, si può procedere al prelievo di una quota significativa di materiale da una intera sezione verticale centrale della porzione scaricata (cumulo a sezione troncoconica), da cui prelevare poi i campioni elementari.

Per quanto concerne il numero di campioni elementari si consiglia il prelievo di almeno 1 campione elementare ogni 10 t (circa 15-20 m³) di prodotto.

1.3.5 Campionamento di compost in contenitori

Il materiale raccolto in contenitori di grosse dimensioni, quali automezzi, containers, vagoni, deve essere campionato prelevando i campioni in più punti equamente distanziati e a diverse profondità. Il numero di campioni elementari deve essere pari ad almeno 5 per ciascun contenitore. Il campione composito sarà costituito dall'unione dei campioni elementari prelevati da uno o più contenitori, se questi costituiscono una stessa partita di materiale.

Nel caso di materiale in contenitori quali sacchi, imballaggi di vario genere, comunque manipolabili, si propone l'adozione del criterio di campionamento previsto dalla norma CEN EN 12579, 1999 (Campionamento di ammendanti e mezzi di crescita) per il campionamento di materiali imballati, che prevede un numero minimo di punti di campionamento, per il prelievo dei campioni elementari (di almeno 0,5 L), pari a 12 e un massimo di 30, con prelievo da imballi scelti casualmente. Un numero maggiore di campioni elementari deve essere prelevato nel caso in cui la confezione contenga quantitativi di materiali molto limitati, tali da non consentire l'ottenimento del campione composito della dimensione desiderata.

Si procede al prelievo di un campione elementare da ogni imballaggio. Il campione finale viene ottenuto dal campione composito previa adeguata miscelazione e riduzione.

1.3.6 Trasporto e stoccaggio

Il campione deve essere trasportato e stoccato in modo tale da non alterarne le caratteristiche. Si raccomanda lo stoccaggio a temperature di 1-5°C.

1.3.7 Etichettatura del campione

Il campione deve essere contrassegnato con etichetta che riporti le seguenti indicazioni: descrizione del materiale, data e luogo di campionamento, identificazione del campione, identificazione dell'operatore che ha effettuato il campionamento.

1.3.8 Riferimenti bibliografici

- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N°64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi.
- Decreto Ministeriale 19 luglio 1989 "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 1" Supplemento ordinario n. 64 alla G.U. n. 196 del 23 agosto 1989.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition.
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.
- Norma EN 12579, 1999 "Campionamento di ammendanti e dei mezzi di crescita".
- Norma UNI EN ISO n°5667-13. "Qualità dell'acque. Campionamento. Guida al campionamento dei fanghi provenienti da attività di trattamento delle acque di scarico", 2000.

Scheda I: Metodo della quartatura

Norma UNI EN ISO n°5667-13. "Qualità dell'acque. Campionamento. Guida al campionamento dei fanghi provenienti da attività di trattamento delle acque di scarico", 2000.

La suddetta norma descrive la procedura di quartatura per la riduzione di campioni di fanghi disidratati (campioni solidi, sfusi).

La procedura indicata prevede di rimescolare accuratamente il campione su una superficie dura e pulita, a formare un cono. Si procede al rivoltamento per formare un nuovo cono e si ripete 3 volte l'operazione. Per la formazione di ciascun cumulo conico si dovrebbe procedere scaricando ogni palata di materiale sulla sommità del cono, in modo che le porzioni che scivolano lungo la superficie laterale del cono siano distribuite nel modo più uniforme possibile e che il centro del cono non sia spostato.

Il cumulo viene poi suddiviso, il più possibile omogeneamente, in quarti. I quarti diametralmente opposti vengono conservati e riuniti; si ripete l'operazione fino a quando gli ultimi due quarti producono la massa di campione richiesta.

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

L' IPLA (Istituto per le Piante e l'Ambiente, Torino), sulla base degli studi effettuati nel campo della caratterizzazione degli RSU, riporta una procedura di quartatura nell'ambito della descrizione della metodica per la determinazione dei parametri merceologici che trae spunto dalle prime ricerche svolte dal CNR (Progetto Finalizzato Energetica, Sottoprogetto "Utilizzazione energetica dei rifiuti solidi") alla fine degli anni '70 e riassunte in un "Libro Bianco" pubblicato dal CNR nel 1980'.

A partire da un campione costituito da 3-4 tonnellate di rifiuti la massa, adeguatamente omogeneizzata, viene distribuita su una "torta" alta 50-60 cm, sulla quale, mediante fettucce colorate disposte a 90°, si individuano quattro quarti; due quarti opposti vengono eliminati, procedendo quindi al rimescolamento dei quarti rimasti e alla formazione di una seconda torta. Nella seconda fase dell'operazione le fettucce vengono sfalsate di 45°, si allontanano nuovamente i rifiuti di due quarti opposti e si mescola la massa rimasta. Si ripete l'operazione precedente iniziando dalla formazione di una nuova torta seguita da un ulteriore inquartamento, al termine del quale si ottiene un residuo di circa 300-400 kg dal quale si preleva il campione finale da sottoporre ad analisi merceologica.

Scheda 1: Metodo della purissima

Norma UNI EN ISO 9227-11 "Qualità dell'aria. Campionamento. Guida al campionamento dei luoghi provvisti di sistemi di trattamento delle acque di scarico", 2009.

La procedura normale prevede la procedura di purissima per la riduzione di campioni di fogli di dati (campioni solidi, liquidi).

La procedura prevede di ritrasferire accuratamente il campione in una capsula pulita e sterile a fornire un nuovo campione di riferimento per fornire un nuovo campione. La procedura prevede di ritrasferire accuratamente il campione in una capsula pulita e sterile a fornire un nuovo campione di riferimento per fornire un nuovo campione. La procedura prevede di ritrasferire accuratamente il campione in una capsula pulita e sterile a fornire un nuovo campione di riferimento per fornire un nuovo campione.

Dal 1980 l'Università di Torino, I.R.A. ARPA Piemonte, I.R.R.T. Torino e altri enti del campo hanno fornito l'Assessorato all'Ambiente, Torino.

L'I.R.A. Torino per la prima volta ha fornito l'Assessorato all'Ambiente, Torino.

La procedura prevede di ritrasferire accuratamente il campione in una capsula pulita e sterile a fornire un nuovo campione di riferimento per fornire un nuovo campione.

2. Preparazione del campione per l'analisi

2.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano le metodologie di preparazione del campione per l'analisi 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.**
- 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 DM 13 Settembre 1999.
- The U.S. Composting Council, 1993 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, 1994.**
- KIWA BRL - K256/02, Olanda, 1996. Metodi di analisi dei compost da rifiuti selezionati domestici. In seguito, **KIWA, 1996.**
- Norma **CEN EN 13040**, 1999 "Caratterizzazione di ammendanti e mezzi di crescita. In seguito **CEN EN 13040, 1999.**

2.2 Esame comparativo delle metodiche per la preparazione del campione

La preparazione del campione per l'analisi consta generalmente di una serie di operazioni quali essiccamento, setacciatura, macinazione e omogeneizzazione volte ad ottenere che:

- a) la più piccola pesata prevista dalle singole metodiche sia rappresentativa dell'intera massa del campione;
- b) le caratteristiche del campione non vengano modificate dalla preparazione in modo da alterarne il comportamento nei confronti delle diverse specie estraenti.

In tabella 2.1 vengono riportate in sintesi le procedure di preparazione del campione previste dalle diverse metodiche prese in esame. La preparazione del campione per le *analisi* che devono essere eseguite sul materiale fresco tal quale (pH, conducibilità, azoto totale etc.) presenta alcune difficoltà operative; l'eccessiva umidità che caratterizza il materiale fresco rende infatti impraticabile la macinazione per la tendenza del materiale ad "impastarsi", impedendo di omogeneizzare il campione se non con un accurato mescolamento manuale prima del prelievo dell'aliquota. L'eterogeneità di alcuni materiali con cui spesso si tratta nei laboratori che effettuano analisi sui compost rappresenta un notevole problema quando si devono effettuare tali determinazioni. I "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998) prevedono una pre-setacciatura del materiale tal quale fino a dimensioni < 2 cm, con rimozione manuale degli inerti del sovrappiù; con tale rimozione si eliminano sia i materiali inorganici (vetri, metalli) che il materiale organico non biodegradabile e quindi inalterabile durante il processo di compostaggio (sostanze plastiche). Il campione così ottenuto viene completamente rimescolato e suddiviso in due aliquote da 300-400 g, conservate in contenitori di polie-

tilene; un'aliquota costituisce il campione umido ed è utilizzata, previa ulteriore omogeneizzazione, per le determinazioni da effettuarsi su materiale fresco mentre la seconda viene utilizzata per la preparazione del campione secco all'aria. La FCQAO (1994) opera una setacciatura sul materiale fresco tal quale fino a dimensioni < 10 mm (in quantità tale da ottenere almeno 20 litri di sottovaglio) mentre la US.TMECC (1997) utilizza, su un'aliquota di 250 cm^3 di materiale fresco tal quale, una serie di setacci ad incastro aventi maglie di dimensioni decrescenti (con luce netta da 50 mm fino a 4 mm); la determinazione dell'umidità e dei solidi totali delle singole frazioni ottenute in seguito a setacciatura permette di effettuare la classificazione granulometrica (la metodica in esame effettua le determinazioni sul fresco sulla frazione $< 9,5$ mm). La norma CEN-EN 13040 prevede, per la preparazione del campione fresco di ammendanti o mezzi di crescita, una accurata miscelazione per la rottura degli aggregati e dei grumi formati nel corso del trasporto a causa della compressione, avendo tuttavia cura di non modificare la natura intrinseca del campione e di evitare perdite di umidità. Con riferimento alle altre fonti bibliografiche indicate al precedente paragrafo (D.C.I., 27 luglio 1984, Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986, Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999), esse prevedono di effettuare le determinazioni su campioni essiccati all'aria o in stufa.

Per quanto riguarda le *analisi* da effettuarsi su materiale essiccato (all'aria o in stufa ventilata) le metodiche esaminate prevedono generalmente un essiccamento in stufa a ventilazione forzata a temperature variabili da 36°C (US.TMECC, 1997), fino a $75 \pm 5^\circ \text{C}$ (CEN EN 13040, 1999). I "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo" (1999) riportano anche l'essiccamento del materiale all'aria in ambiente ventilato a temperatura ambiente. I "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (D.M del 24 marzo 1986, G.U n. 180 del 5 agosto 1986) prevedono, per alcune determinazioni, TOC, parametri di umificazione (rispettivamente D.M. 19 luglio 1989 e D.M. 23 gennaio 1991) l'essiccamento del materiale in esame alla temperatura di 50°C - 60°C . Il metodo di preparazione del campione essiccato descritto dalla norma CEN EN 13040, 1999, invece, prevede l'essiccamento in forno ventilato a $75 \pm 5^\circ \text{C}$. Viene fatto rilevare che, poiché l'essiccamento a tale temperatura (e a 103°C) può portare alla perdita di alcuni composti, come l'ammoniaca libera, qualora si debba effettuare tale determinazione è necessario operare sul campione fresco.

Le quantità di materiale sottoposte ad essiccamento variano a seconda del tipo e delle caratteristiche intrinseche della matrice in esame. I "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998) consigliano di essiccare una quantità di campione fresco pari a circa 100-200 g mentre la US.TMECC e la FCQAO utilizzano 1 litro di materiale; la US.TMECC effettua tale scelta solo per matrici particolarmente eterogenee (es. matrici di partenza), operando negli altri casi su un'aliquota di 250 cm^3 . I "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (1986) e i "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo" (1999) non consigliano le quantità da sottoporre ad essiccamento lasciando all'operatore la scelta di una aliquota che sia rappresentativa del campione finale giunto in laboratorio.

Le metodiche prese in esame prevedono, terminato l'essiccamento, la macinazione e la vagliatura del campione con setacci aventi maglie con aperture di differenti dimensioni a seconda del tipo di matrice. I "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998), i "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (1986) e la FCQAO (Germany, 1994) effettuano la macinazione del materiale essiccato all'aria e la setacciatura fino a dimensioni $< 0,5$ mm (i "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" riportano, per TOC e parametri di umificazione, la setac-

ciatura con vaglio avente maglie con luce netta di 0,25 e 0,2 mm). I "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo (1999) effettuano la macinazione del materiale essiccato e la setacciatura fino a dimensioni < 2 mm, < 0,5 mm o < 0,2 mm a seconda del tipo di parametro da determinare. Anche la norma CEN EN 13040, 1999 prevede la macinazione e la vagliatura con vaglio avente maglie con luce netta di 2 mm.

La US.TMECC (1997), che effettua l'essiccamento a 36°C sulle frazioni di tal quale < 6,3 mm, opera la macinazione del materiale essiccato dopo aver preventivamente rimosso inerti (plastiche, metalli, vetri) e altri minerali.

La US.TMECC (1997) e la FCQAO (Germany, 1994) riportano un'ulteriore procedura di preparazione del campione che prevede l'essiccamento del materiale, rispettivamente, a 70±5°C e a 105°C. La US.TMECC effettua l'essiccamento in stufa di un'aliquota di circa 1 kg di compost tal quale e la successiva macinazione con apposito mulino fino a dimensioni < 0,5 mm (eventualmente rimuovendo i frammenti di roccia o metallo più grossolani). La FCQAO opera invece su un'aliquota di circa 5 litri di materiale tal quale non setacciato, effettuando l'essiccamento a 105°C fino a peso costante (operazione con la quale si determina l'umidità totale); un'aliquota di circa 1 litro di materiale essiccato costituisce il campione di riserva, la frazione rimanente è utilizzata per la determinazione del contenuto di inerti (frammenti di vetro, plastiche, metalli etc.) e pietrisco.

Tabella 2.1: confronto tra le diverse metodiche di preparazione del campione per l'analisi

Metodica	Preparazione del campione	Aliquota di campione	Aliquota di campione sottoposta ad essiccamento	Temperatura di essiccamento	Trattamento del campione essiccato
"Metodi di analisi del compost" (Regione Piemonte, 1998)	Pre-setacciatura del materiale tal quale fino a dimensioni >2 cm, con rimozione manuale degli inerti del sovrappeso	Due aliquote da 300-400 g conservate in contenitori di PE; un'aliquota viene utilizzata per le determinazioni sul tal quale, l'altra viene utilizzata per la preparazione del materiale secco all'aria.	100±200 g	40 °C	Rimescolamento e macinazione fino a dimensioni ≤ 0,5 mm
FCQAO (Germany, 1984)	Setacciatura sul materiale fresco tal quale fino a dimensioni <10 mm	Tale da ottenere almeno 20 L di sottovaglio	1) 1 L per la determinazione dei contaminanti organici 2) 5 L per la determinazione della sostanza secca e di altri parametri determinati sul campione secco	1) 40 °C per la determinazione dei contaminanti organici 2) 5 L a 105 °C fino a peso costante	1) Macinazione fino a dimensioni <0,5 mm 2) Almeno 100 g macinati a dimensioni < 0,25 mm
D.C.I., 27 Luglio 1984		2 kg		Il campione viene steso all'aria per l'essiccamento a temperatura ambiente. Alternativamente l'essiccamento può essere condotto in stufa a 40°C	Sminuzzamento e vagliatura con setaccio dal diametro di 2 mm per l'analisi granulometrica e di 1 mm per l'analisi chimica.
Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986	Setacciatura, macinazione, omogeneizzazione		Aliquota rappresentativa del campione finale	Essiccamento all'aria; essiccamento a 50±60 °C per l'analisi del TOC e dei parametri di umificazione	Macinazione e setacciatura fino a dimensioni ≤ 0,5 mm; ≤0,25 mm per TOC; ≤0,2 mm per parametri di umificazione

Tabella 2.1 (segue): confronto tra le diverse metodiche di preparazione del campione per l'analisi

Metodica	Preparazione del campione	Aliquota di campione	Aliquota di campione sottoposta ad essiccamento	Temperatura di essiccamento	Trattamento del campione essiccato
Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, DM 13 Settembre 1999	Accurata omogeneizzazione		Aliquota rappresentativa del campione finale	Essiccamento all'aria, in ambiente ventilato a temperatura ambiente o in stufa a ventilazione forzata a $T \leq 40$ °C.	Frantumazione e setacciatura su vaglio da 2 mm, 0,5 mm, 0,2 mm a seconda del tipo di parametro da determinare
TMECC, US Composting Council 1997	Setacciatura del materiale fresco tal quale su setacci ad incastro (con luce netta da 50 mm fino a 4 mm)	250 cm ³	1) 250 mL frazione < 6,3 mm; 2) 250 mL frazione > 6,3 mm	1) 36 °C per 48+72 h 2) 75 ± 5 °C almeno per 24 h.	Macinazione dopo rimozione di inerti e sassi
Norma CEN EN 13040, 1999	Rottura degli agglomerati e accurata miscelazione.	Almeno 10 L		75 ± 5 °C in stufa ventilata	Macinazione e frantumazione fino a dimensioni < 2 mm

2.3 Metodica proposta: determinazione della metodica per la preparazione del campione per l'analisi

2.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta intende definire le procedure per la preparazione del campione di compost per le singole determinazioni, tenendo conto delle differenze di trattamento che devono essere applicate a seconda delle caratteristiche intrinseche del materiale con cui si opera. E' evidente infatti che matrici di partenza o campioni prelevati durante le prime fasi del ciclo di compostaggio presentano caratteristiche differenti da compost maturi e stabilizzati; al fine di ottenere un materiale da cui effettuare un prelievo dell'aliquota da sottoporre ad analisi il più possibile rappresentativo dell'intera massa del materiale in esame è necessario pertanto diversificare le operazioni di pretrattamento del campione.

2.3.2 Materiali e reagenti

- Mulino planetario.
- Mulino a lame.
- Bilancia tecnica.

Tazze di macinazione da 250 mL

Biglie in agata con \varnothing da 10 mm e da 30 mm

2.3.3 Procedimento

La preparazione del campione in laboratorio rappresenta una fase fondamentale del percorso che conduce al risultato analitico, in quanto un prelievo dell'aliquota errato, effettuato da un materiale non adeguatamente omogeneizzato, compromette tutte le determinazioni successive. Un'operazione preliminare da effettuarsi sul campione tal quale al fine di superare i problemi posti dall'eccessiva eterogeneità che spesso caratterizza i materiali sottoposti a compostaggio è la rimozione degli inerti di pezzatura più grossolana. Tale operazione prevede dapprima una setacciatura del materiale con vaglio avente maglie con apertura di 2 cm e la

successiva rimozione, dal sottovaglio, dei frammenti di vetro, plastica, metalli.

Le metodiche proposte per la determinazione dei parametri d'interesse per il compost nella presente trattazione operano su materiale fresco tal quale o su materiale essiccato in stufa ventilata alla temperatura di circa 40°C². Si riporta pertanto la descrizione della metodologia di preparazione del campione differenziandola secondo le due tipologie d'analisi.

2.3.3.1 Preparazione del campione per la determinazione di: umidità, pH, conducibilità e salinità, N totale, N ammoniacale, granulometria, inerti, Indice di Respirazione, mercurio totale, arsenico

Molti parametri d'interesse per il compost devono essere determinati a partire dal materiale fresco tal quale. Le matrici analizzate sono spesso caratterizzate da notevole eterogeneità, specie quando si trattano campioni prelevati nelle prime fasi del processo di compostaggio. L'umidità del campione tal quale impedisce di omogeneizzare il materiale mediante le operazioni di macinazione comunemente effettuate sul materiale essiccato. Questo fatto costituisce una limitazione notevole nel perseguimento dello scopo prefissato dalla preparazione del campione, ossia l'ottenimento di un materiale il più possibile omogeneo da cui prelevare un'aliquota che sia rappresentativa della massa totale. L'unica operazione eseguibile sul materiale fresco tal quale risulta pertanto essere un accurato mescolamento manuale della massa prima del prelievo dell'aliquota da sottoporre ad analisi. Nel caso di compost maturi aventi fine granulometria, la preparazione del campione per le determinazioni sul fresco prevede anche una setacciatura fino a dimensioni < 10 mm, operazione che viene omessa nel caso di matrici di partenza o materiali prelevati nelle prime fasi del processo di compostaggio.

2.3.3.2 Preparazione del campione per la determinazione di: carbonio organico, carbonio umico e fulvico, metalli totali e cromo esavalente, ceneri, selenio, fluoruri e molibdeno

La preparazione del campione prevede l'essiccamento in stufa ventilata a circa 40°C di 200-500 g di materiale già prevagliato a 2 cm, privato degli inerti e omogeneizzato manualmente. Terminato l'essiccamento, il campione viene macinato con apposito mulino e setacciato con vaglio avente maglie con luce netta di 0,2 mm⁽³⁾. L'operazione di macinazione procede rimacinando ogni volta il residuo rimasto sul sovrullo, fino a quando la quasi totalità del campione è passata attraverso il setaccio. La macinazione deve essere eseguita con idonee attrezzature le cui componenti non diano luogo a rilascio di metalli, con possibilità che questi vadano ad inficiare il risultato dell'analisi nel caso in cui debba essere effettuata la loro determinazione. Terminata la setacciatura, il campione così trattato deve essere omogeneizzato con cura e conservato in recipienti a chiusura ermetica in vetro o polietilene.

2 - Alcuni Laboratori ARPA operano a una temperatura di 60 °C in quanto risultano più agevoli le operazioni di miscelazione, macinazione e setacciatura del campione, in modo da ottenere maggiore omogeneità e rappresentatività. Tale temperatura risulta compatibile, oltre che con alcune delle metodiche citate, quali ad esempio la recente Norma **CEN EN 13040**, 1999 "Caratterizzazione di ammendanti e mezzi di crescita, con quanto indicato da altre fonti, quali i Metodi EPA SW-846 "Inorganic analytes" nei quali si evidenzia (cap.3) la possibilità di essiccare all'aria o in stufa a 60°C o a temperature inferiori, i campioni di rifiuti per condurre i trattamenti finalizzati a migliorare l'omogeneità del campione di partenza, riducendo così la varianza del subcampionamento.

3 - Alcune metodiche prevedono la macinazione a 0,5 mm

2.3.4 Osservazioni

La metodica proposta per la preparazione del campione da sottoporre ad analisi può essere applicata a tutte le matrici di interesse nella valutazione dell'andamento di un processo di compostaggio e negli studi ad esso relativi; matrici di partenza, miscele, compost nelle fasi intermedie di processo, compost maturi.

E' naturalmente compito dell'operatore esaminare con cura il tipo di campione con cui si trova a trattare ed operare nel modo più idoneo al fine di superare, almeno parzialmente, le difficoltà nell'analisi dovute all'eterogeneità di alcuni materiali; quanto più il campione che si ottiene è omogeneo nelle sue parti, tanto più rappresentativa dell'intera massa in esame è l'aliquota che viene prelevata per l'analisi e, di conseguenza, maggiormente attendibile è il risultato ottenuto. Per tale motivo la preparazione del campione costituisce una fase cruciale dell'intero percorso analitico e deve pertanto essere seguita con la massima cura. Per quanto riguarda le determinazioni da effettuarsi su materiale fresco, particolare attenzione deve essere posta nella fase di prelievo dell'aliquota da sottoporre ad analisi; spesso, in particolare con matrici di partenza e con le miscele in fase di trasformazione, è consigliabile eseguire le analisi su tre repliche e utilizzare il valore medio trovato come dato analitico finale. Per quanto riguarda la preparazione del campione secco all'aria, particolare cura è da porsi alla fase di essiccamento del campione in stufa ventilata alla temperatura di circa 40°C; il materiale da essiccare deve essere sistemato in contenitori aventi ampio piano d'appoggio, suddiviso in zolle di piccole dimensioni, in modo da aumentare le superfici esposte all'essiccamento. Tale condizione risulta essere molto importante al fine di evitare la formazione di zolle di materiale di grosse dimensioni esternamente essiccate ed internamente umide; la presenza di tali formazioni, che può essere evitata controllando periodicamente le condizioni di essiccamento ed eventualmente frantumando gli aggregati di maggiori dimensioni, rende difficoltose le successive operazioni di macinazione e vagliatura. La tendenza del materiale "umido" ad aderire alle parti metalliche dell'attrezzatura utilizzata impedisce, infatti, di effettuare una macinazione adeguata e conseguentemente di ottenere una buona omogeneizzazione; il materiale così macinato e non perfettamente asciutto risulta inoltre, difficilmente vagliabile, poiché le particelle umide tendono ad intasare le maglie del setaccio. Il verificarsi di tali condizioni è da evitare in quanto comporta una maggior probabilità d'errore nella fase di prelievo dell'aliquota, con conseguenti ripercussioni sul successivo lavoro analitico.

2.3.5 Riferimenti Bibliografici

- 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.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino.
- 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.
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.

3. Granulometria

3.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano le metodologie per la determinazione della granulometria sono di seguito elencati:

- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino
- 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**.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997**.
- KIWA BRL - K256/02, Olanda, 1996. Metodi di analisi dei compost da rifiuti selezionati domestici. In seguito, **KIWA, 1993**.

3.2 Metodica proposta per la determinazione della granulometria

3.2.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura per la determinazione della granulometria basata su quella descritta nei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (D.M del 24 marzo 1986 pubblicato nella G.U del 5 agosto 1986). Essa prevede la setacciatura del campione tal quale con setacci ad incastro aventi maglie con differenti aperture e la pesata delle singole frazioni ottenute, successivamente rapportate al peso di campione iniziale. Tale determinazione permette di analizzare il compost in esame dal punto di vista della struttura fisica, conoscenza utile per una valutazione del suo utilizzo come ammendante organico.

3.2.2 Preparazione del campione

La determinazione della granulometria viene effettuata, con riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione), a partire dal materiale tal quale, pertanto non necessita di particolari trattamenti di preparazione del campione se non una accurata omogeneizzazione manuale della massa da cui prelevare l'aliquota da sottoporre a setacciatura.

3.2.3 Apparecchiature e reagenti

- a) Vibratore meccanico con interruttore automatico a tempi variabili fino a 30 minuti in grado di portare in cascata fino a 5 setacci
- b) Setacci del diametro di 20 cm aventi maglie con luce netta di 1, 3,33, 5, 10, 20 mm
- c) Scatola di raccolta e coperchio superiore

3.2.4 Procedimento

I setacci ad incastro vengono disposti in ordine decrescente di apertura delle maglie ponendo all'estremità inferiore la scatola di raccolta. Si sistemano i setacci nelle apposite guide del vibratore quindi si pone un'aliquota di campione fresco tal quale pari a 200-400 g sul setaccio avente le maglie con la maggior apertura, situato all'estremità superiore dell'intera serie. Si chiude con l'apposito coperchio e si imposta al vibratore meccanico un periodo di scuotimento pari a 10 minuti. Terminata la setacciatura, si raccolgono quantitativamente le varie frazioni separatasi e si pesano.

3.2.5 Calcolo

Il calcolo della percentuale delle varie frazioni rapportate alla massa iniziale sottoposta a setacciatura viene effettuato secondo la seguente relazione

$$F \% = \frac{P_F}{P} \times 100$$

dove

F% è la percentuale delle frazioni raccolte su un setaccio riferite al tal quale

P_F è il peso in grammi della frazione considerata

P è il peso in grammi del campione sottoposto a setacciatura

3.2.6 Osservazioni

La metodica proposta non presenta alcuna difficoltà e richiede per la sua esecuzione attrezzature di comune utilizzo nella routine dell'attività laboratoristica.

3.2.7 Riferimenti bibliografici

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

4. Inerti

4.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano le metodologie per la determinazione del contenuto di inerti 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 10780 - Ente Nazionale di Unificazione, 1998- Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego. In seguito, **Norma UNI n. 10780, 1998.**
- 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.**
- KIWA BRL - K256/02, 1996. Metodi di analisi dei compost da rifiuti selezionati domestici. In seguito, **KIWA, 1996.**
- Lavori preparatori alla Decisione 98/488/CE. Application for an ecolabel for soils improvers, 1995. In seguito **Application for an ecolabel for soils improvers, 1995.**

4.2 Metodica proposta: determinazione dei materiali inerti totali (vetro, plastica, metalli)

4.2.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta intende descrivere un metodo per determinare il contenuto di materiali inerti totali nel compost ripartiti in tre frazioni granulometriche (> 10, 10-3,33, ≤3,33 mm). Si precisa che per "inerti" si intendono i materiali indesiderati quali plastiche, vetri, metalli. Il principio su cui si basa il metodo sfrutta l'ossidazione con acqua ossigenata della sostanza organica presente nel materiale in esame, la successiva rimozione e pesata del materiale inerte dopo essiccamento del residuo alla temperatura di 105°C e la vagliatura mediante setacci aventi maglie con luce netta di 10 e 3,33 mm. Le percentuali di materiale inerte recuperato vengono calcolate rispetto alla sostanza secca del campione inizialmente sottoposto ad ossidazione con acqua ossigenata.

4.2.2 Preparazione del campione

La determinazione del contenuto totale di inerti nel compost viene effettuata essiccando alla temperatura di 105°C il materiale fresco tal quale; non è richiesta pertanto alcuna operazione preliminare da effettuarsi sul campione se non una omogeneizzazione manuale della massa di materiale da sottoporre ad analisi, con riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

4.2.3 Apparecchiature e reagenti

- a) Bilance tecnica ed analitica (precisione $\pm 0,1$ e $\pm 0,001$ g)
- b) Becher da 5 litri
- c) Stufa a temperatura regolabile
- d) Contenitori per essiccazione
- e) Setacci con luce netta delle maglie da 10 e 3,33 mm
- f) Pinzette per selezione

4.2.4 Procedimento

Un'aliquota di campione precedentemente essiccato a 105°C e pesato, corrispondente a 70-100 g di compost, viene posta in becher da 5 litri; si aggiunge successivamente H₂O₂ 130 volumi, mantenendo la temperatura del campione a 40°C, in quantità tale da ossidare completamente la sostanza organica presente nel compost in esame, fatto evidenziato dal cessare di effervescenza. Una quantità pari a circa 1000 mL dovrebbe essere sufficiente per 500 g di sostanza secca; le aggiunte devono essere effettuate con aliquote di 25-30 mL con antischiuma onde evitare reazioni violente con fuoriuscita del campione dal contenitore di attacco. Terminata l'ossidazione, si separa il residuo, si lava ripetutamente con acqua distillata e si essicca in stufa alla temperatura di 105°C fino a peso costante (il peso del residuo ottenuto rappresenta il contenuto di inerti totali + pietrisco, sabbia, frammenti legnosi e altri materiali difficilmente degradabili.). Si procede a una doppia vagliatura mediante setacci aventi maglie con luce netta di 10 e 3,33 mm. Ognuna delle singole frazioni separate si viene raccolta e distesa su un'ampia superficie pulita quindi si effettua la rimozione dei frammenti di vetro, plastica, metalli in ciascuna di esse; tre componenti, appartenenti alle frazioni > 10 mm, comprese tra 10 e 3,33 mm e ≤ 3,33 mm, vengono quindi pesati separatamente e il loro contenuto viene rapportato alla massa di campione iniziale essiccato prima di essere sottoposto ad ossidazione con H₂O₂.

4.2.5 Calcolo

I contenuti in vetro, plastica e metalli nel compost esaminato (espressi sulla base della sostanza secca, s.s.) si ottengono utilizzando le seguenti espressioni:

$$\text{Inerti totali (\% s.s.)} = \frac{\text{Peso del residuo dopo ossidazione e essiccamento}}{\text{Peso campione secco iniziale}} \times 100$$

Le percentuali di inerti delle singole frazioni (> 10, 10-3,33 e ≤ 3,33) vengono calcolate rispetto al peso secco iniziale di campione; il calcolo prevede di porre al numeratore delle seguenti relazioni i pesi degli inerti recuperati in seguito alla doppia setacciatura per le tre differenti categorie granulometriche (indicate al pedice, dove i = >10, 10-3,33, ≤ 3,33). Si ha pertanto

$$\text{Vetro}_i (\% \text{ s.s.}) = \frac{\text{PV}_i}{\text{Peso campione secco iniziale}} \times 100$$

$$\text{Plastica}_i (\% \text{ s.s.}) = \frac{\text{PP}_i}{\text{Peso campione secco iniziale}} \times 100$$

$$\text{Metalli}_i (\% \text{ s.s.}) = \frac{\text{PM}_i}{\text{Peso campione secco iniziale}} \times 100$$

in cui PV_i , PP_i e PM_i sono rispettivamente i pesi di vetro, plastica e metalli recuperati nelle diverse frazioni separate.

4.2.6 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 (ammendante compostato verde, ammendante compostato verde, ammendante compostato misto, ammendante torboso composto) il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

Parametri	Unità di misura	Ammendante compostato verde	Ammendante compostato misto	Ammendante torboso composto
Plastica \leq 3,33 mm	% ST	\leq 0,45	\leq 0,45	\leq 0,45
Plastica $>$ 3,33 mm	% ST	\leq 0,05	\leq 0,05	\leq 0,05
Inerti \leq 3,33 mm	% ST	\leq 0,9	\leq 0,9	\leq 0,9
Inerti $>$ 3,33 mm	% ST	\leq 0,1	\leq 0,1	\leq 0,1
Plastica + inerti $>$ 10 mm	%	assenti	assenti	assenti

4.2.7 Osservazioni

La metodica proposta per la determinazione del contenuto totale di inerti risulta di semplice manualità e non richiede particolari attenzioni nell'esecuzione.

Durante la fase di ossidazione della sostanza organica con H_2O_2 è necessario avere cura che l'ossidazione sia completa continuando l'aggiunta fino a cessare dell'effervescenza e mescolando saltuariamente con bacchetta di vetro al fine di garantire un miglior contatto compost-agente ossidante.

Particolare cura è da rivolgersi alla fase di disamina del compost (terminati i lavaggi e l'essiccamento) alla ricerca dei materiali inerti. Al fine di effettuare una rimozione completa si consiglia di effettuare la ricerca di volta in volta su piccole aliquote di materiale, in modo da rimuovere anche i frammenti di minori dimensioni che potrebbero sfuggire ad un esame superficiale della massa.

E' da osservarsi come alcuni materiali polimerici (polivinilcloruro, polistirene ecc.) presentino una scarsa resistenza agli agenti ossidanti forti; il trattamento con acqua ossigenata al fine di distruggere la sostanza organica potrebbe, pertanto, condurre ad una sottostima di tali materiali qualora essi fossero presenti nel compost in esame.

C'è la presenza di tali materiali nel compost essiccato da sottoporre ad attacco ossidante è consistente, è consigliabile la rimozione manuale e la pesata prima dell'aggiunta di H_2O_2 .

Si richiama la Lettera circolare n. 5 del Ministero per le Politiche Agricole (Roma, 17.12.1998) nella quale si riporta la definizione di materiale inerte, inteso come materiale che non abbia alcuna funzione nella nutrizione della pianta o nel determinare le buone caratteristiche del fertilizzante e della sua azione nel terreno; si precisa pertanto che non devono essere considerati come materiali inerti i correttivi addizionati alle matrici compostabili allo scopo di aumentare la capacità fertilizzante e di diminuire le perdite eventuali di sostanze

ammoniacali, o le ceneri, argille, agriperliti, resine ed altri ammendanti che favoriscano il decorso dei processi di umificazione o la stabilizzazione delle sostanze umiche.

4.2.8 Riferimenti bibliografici

- Norma UNI n. 10780 - Ente Nazionale 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.
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition.
- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.

5. Umidità e sostanza secca (solidi totali)

5.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione di umidità e sostanza secca 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.**
- 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.
- In seguito, **IRSA - CNR, 1984, Metodi analitici per i fanghi.**
- Decreto Ministeriale del 24 marzo 1986, 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 DM 13 Settembre 1999.
- Norma UNI n. 10780 - Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 1998 - Compost, Classificazione, requisiti e modalità di impiego. In seguito, **norma UNI n. 10780, 1998.**
- 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.**
- Lavori preparatori alla Decisione 98/488/CE. Application for an ecolabel for soils improvers, 1995. In seguito **Application for an ecolabel for soils improvers, 1995.**
- Norma CEN EN 13040, 1999 "Campionamento di ammendanti e dei mezzi di crescita". In seguito **CEN EN 13040, 1999."**

5.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione dell'umidità e della sostanza secca (solidi totali)

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- quantità di campione utilizzato per la determinazione;
- temperatura di essiccamento

secondo lo schema indicato in **tabella 5.1**

Dalla tabella 5.1 è possibile osservare come tutte le metodiche (eccetto TMECC, 1997), concordino nello stabilire la temperatura di essiccamento a 102 -105°C.

Maggiori differenze sono riscontrabili nella scelta delle aliquote di campione da sottoporre ad analisi, data la diversità delle matrici in esame e la grande variabilità delle caratteristiche del materiale anche nell'ambito di una stessa matrice.

E' evidente che la natura del materiale da analizzare risulta essere determinante nella scelta dell'aliquota di campione da sottoporre ad essiccamento, che deve essere il più possibile rappresentativa. Sulla base di tali considerazioni si propone la temperatura di 105°C, anche in considerazione delle quantità di materiale normalmente utilizzate nell'analisi (300-500 g di campione). Il problema rilevato dalla metodica TMCCE (1997) sulla possibile perdita di sostanze volatili a tale temperatura (con la conseguente scelta di optare per un essiccamen-

to a 70 ± 5 °C), viene ad assumere infatti incidenza sempre minore laddove si operi su aliquote dell'ordine di grandezza sopraindicato.

Tabella 5.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dell'umidità e delle sostanza secca

Metodica	Aliquota di campione	Temperatura essiccamento	Note
Regione Piemonte, 1998	100 – 200 g tal quale	105 °C	
D.C.I 27 luglio 1984		105 °C	
IRSA-CNR, 1984	50 g tal quale (fanghi palabili) 50 cm ³ tal quale (fanghi liquidi)	103° - 105 °C	
Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986	2 g secco all'aria (solidi)	105 °C	in presenza di sostanze volatili diverse dall'acqua a T= 105°C, l'essiccamento avviene per mezzo di P ₂ O ₅ anidro
Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999	20 g secco all'aria	105 °C	
Norma UNI n. 10780, 1998	100-200 g tal quale	105 °C	
US.TMECC, 1997	50 cm ³ tal quale (compost maturi) 1 gallone tal quale (matrici di partenza o compost non maturi)	70 ± 5 °C	
FCQAO, Germany, 1994	quantità di tal quale. equivalente a 3-5 L sost. secca 150 g (granulometria < 10 mm)	105 °C	
Ecolabel for soil improvers, 1995	200 g tal quale	102 ± 2 °C	
Norma EN 13040, 1999	50 g tal quale	103 ± 2 °C	

5.3 Metodica proposta: determinazione della sostanza secca e dell'umidità

5.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta intende descrivere una procedura per la determinazione della sostanza secca (s.s.) e dell'umidità, applicabile, oltre che ai compost maturi, anche alle matrici di partenza e ai campioni prelevati durante il processo di trasformazione. Il principio su cui si basa sfrutta l'evaporazione dell'acqua dal materiale sottoposto a essiccamento in stufa a 105°C. Entrambi i parametri vengono determinati per differenza tra il peso del campione prima e dopo l'essiccamento.

La determinazione della sostanza secca (e dell'umidità) sono importanti nello studio del processo di compostaggio, in quanto le proporzioni relative delle due componenti, acqua e sostanza secca, influenzano l'attività biologica responsabile della degradazione della sostanza organica e le condizioni di aerobiosi necessarie perché la stessa abbia luogo.

5.3.2 Preparazione del campione

La determinazione della sostanza secca viene effettuata sul campione tal quale ottenuto secondo la procedura indicata al paragrafo 2 (preparazione del campione, paragrafo 2.3.3.1)

5.3.3 Materiali

- Bilancia tecnica (precisione $\pm 0,1$ g)
- Stufa a temperatura regolabile
- Contenitori per l'essiccamento (es. vaschette ampie in vetro, porcellana o alluminio)
- Essiccatore contenente gel di silice.

5.3.4 Procedimento

Si pesa un'aliquota di campione fresco pari a circa 300-400 g (è consigliato utilizzare quantità anche maggiori in caso di materiale particolarmente eterogeneo), con precisione di $\pm 0,1$ g, previa omogeneizzazione manuale della massa, in contenitori di opportune dimensioni. Si pone in stufa preriscaldata a 105° C per 12-24 ore, si raffredda in essiccatore (per 10-15 minuti) e si pesa. Si ripete l'operazione fino a peso costante.

5.3.5 Calcolo

Il contenuto di sostanza secca, espressa sul tal quale, è dato dalla seguente formula.

$$\text{s.s. (g/kg)} = \frac{a - b}{c} \times 1000 \quad \text{O} \quad \text{s.s. (\%)} = \frac{a - b}{c} \times 100$$

dove

s.s. = sostanza secca

a è il peso in grammi del contenitore più il campione dopo essiccamento

b è la tara del contenitore (in grammi)

c sono i grammi di campione fresco prelevato

L'umidità percentuale può essere ricavata come complemento a 100 conoscendo il valore di s.s. (%).

Il fattore analitico F_t viene utilizzato per riportare alla sostanza secca (% s.s.) il dato analitico ottenuto sul campione tal quale

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

5.3.6 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 organico naturale (ammendante compostato verde, ammendante compostato misto), il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

- Umidità: massimo 50%

5.3.7 Osservazioni

La precisione della metodica proposta risulta essere elevata quando viene prestata particolare cura alla fase di omogeneizzazione manuale della massa del materiale giunto in laboratorio, prima di prelevare l'aliquota necessaria per la determinazione.

Nel caso in cui si operi con aliquote inferiori, si consiglia di utilizzare una bilancia di maggior precisione ($\pm 0,01$ g operando con quantitativi di 50 g di campione).

5.3.8 Riferimenti bibliografici

- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.
- Lavori preparatori alla Decisione 98/488CE. Application for an ecolabel for soil improvers, 1995.
- IRSA-CNR, Quad. Ist. Ric. Acque, 64, marzo 1984. Metodi analitici per i fanghi. Vol. 2. Parametri tecnologici.
- Norma UNI n. 10780, 1998 - Compost, classificazione, requisiti, modalità di impiego.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino

5.4 Metodica proposta: determinazione dell'umidità residua

5.4.1 Osservazioni preliminari

La procedura permette la determinazione dell'umidità residua dei campioni sottoposti a essiccazione all'aria o in stufa ventilata a 40°C attraverso l'ulteriore essiccazione del campione in condizione standardizzate; la perdita di massa è determinata per pesata.

La procedura è necessaria per correggere i dati analitici ottenuti sul campione condizionato e referirli alla sostanza secca.

5.4.2 Preparazione del campione

La determinazione si effettua sul campione essiccato all'aria o in stufa a 40°C e successivamente preparato con riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione)

Le condizioni ambientali sono controllate dal termostato della stufa o dell'armadio a circolazione d'aria forzata.

5.4.3 Materiali

- Bilancia analitica (precisione $\pm 0,001$ g)
- Stufa a temperatura regolabile
- Capsule o altro adatto recipiente in vetro, porcellana, alluminio
- Essiccatore contenente gel di silice.

5.4.4 Procedimento

Si condiziona la capsula di alluminio ponendola in stufa per 30 minuti alla temperatura di 105 °C. Si pesa su bilancia analitica la capsula o altro adatto recipiente in vetro, porcellana, alluminio e si annota il valore (T). Si introduce nella capsula un quantitativo di campione condizionato di circa 10 g (Pa). Si pone in stufa impostata alla temperatura di 105 °C per 12-24 ore. Si raffredda a temperatura ambiente in essiccatore per circa 10-15 minuti. Si ripesa la vaschetta contenente il campione (Pb).

5.4.5 Calcolo

Il contenuto di umidità residua U_r (espresso in percentuale) è dato dalla seguente formula:

$$U_r (\%) = \frac{P_a - P_b}{P_a - T} \times 100$$

dove:

U_r = Umidità residua espressa il percentuale

P_a = peso del contenitore più il campione secco all'aria

P_b = peso del contenitore più il campione dopo essiccamento in stufa a 105 °C

T = tara del contenitore

La determinazione dell'umidità residua consente il calcolo del fattore F_r , necessario per riferire alla sostanza secca il dato analitico determinato sul campione essiccato all'aria o in stufa a 40 °C

$$F_r = \frac{100}{100 - U_r(\%)}$$

5.4.6 Riferimenti Bibliografici

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

6. Solidi volatili (perdita all'incenerimento) e ceneri

6.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica di determinazione dei solidi volatili e delle ceneri 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, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. In seguito: **IRSA - CNR, 1983-1985, Metodi analitici per i fanghi.**
- 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.**
- Norma CEN EN 13039, 1999 "Campionamento di ammendanti e dei mezzi di crescita". In seguito **CEN EN 13039, 1999."**

6.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione delle sostanze volatili e delle ceneri

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- pretrattamento del campione da sottoporre ad incenerimento
- quantità di campione utilizzata per la determinazione
- temperatura di incenerimento
- durata di incenerimento

secondo lo schema indicato in **tabella 6.1.**

Dalla tabella 6.1 è possibile osservare come le metodiche prese in esame effettuino la determinazione delle sostanze volatili e delle ceneri in condizioni assai diversificate sia per il pretrattamento del campione da sottoporre ad analisi sia per la scelta dell'aliquota e della temperatura di incenerimento. In particolare, si osserva come i "Metodi di analisi dei compost" della Regione Piemonte (1998), sia l'unico testo a riportare una temperatura di incenerimento di 650°C. Le altre metodiche analizzate concordano nello stabilire in 550°C la temperatura sufficiente a garantire la completa volatilizzazione della sostanza organica, sebbene due di esse, la metodica TMECC e la Norma CEN prevedano la possibilità di utilizzare temperature ancora inferiori (fino a 450°C).

Riguardo al pretrattamento del campione, tutte le metodiche effettuano l'incenerimento sul campione essiccato a 105°C, eccetto la TMECC che opera su campione essiccato a 70±5°C. Esse si differenziano inoltre per quanto concerne la macinazione, non riportata nei metodi IRSA-CNR, che sottopongono a calcinazione direttamente l'aliquota proveniente dalla determinazione dei solidi totali e in due delle tre procedure descritte dalla TMECC. La TMECC si differenzia principalmente dalle rimanenti procedure per prevedere, preliminarmente all'incenerimento, la rimozione del materiale inerte e di quello non biodegradabile durante il ciclo completo di compostaggio (non rapidamente biodegradabile). Tale rimozione conduce alla determinazione dei solidi volatili biodegradabili (non dei solidi volatili totali come negli altri casi esaminati). Per quanto concerne l'aliquota di campione da sottoporre ad incenerimento, le metodiche prese in esame scelgono piccole quantità nei casi in cui il campione venga preventivamente macinato (<10 g), fino ad arrivare anche a 400 cm³ di materiale all'aumentare della eterogeneità del campione (ad es. matrici di partenza).

In base alle considerazioni effettuate, la metodica proposta opta per un'aliquota di campione pari a circa 10 g, precedentemente essiccato in stufa a 105°C e macinato, sottoposto quindi ad incenerimento alla temperatura di 550°C fino a peso costante (ritenuta sufficiente a permettere la volatilizzazione di tutta la sostanza organica presente).

Tabella 6.1: confronto tra le diverse metodiche per la determinazione dei solidi volatili (perdita all'incenerimento) e delle ceneri

Metodica	Pretrattamento del campione	Aliquota di campione	Temper di incenerimento	Durata di incenerimento
Regione Piemonte, 1998	Campione essiccato in stufa ad aria a 40°C, omogeneizzato e macinato, utilizzato per la determinazione dell'umidità residua (essiccamento a 105°C)	Campione essiccato ottenuto da 5 g di secco all'aria	650°C	4-6 ore
CNR-IRSA, 1984	Campione essiccato a 105°C, utilizzato per la determinazione dell'umidità totale	50 g tal quale (fanghi palabili) 50 cm ³ tal quale (fanghi liquidi)	550 °C	2 ore circa
US.TMECC 1997	Analisi su: a) campione tal quale, non setacciato, essiccato a 70±5°C per la determinazione del contenuto di solidi totali e umidità, non macinato, senza rimozione di inerti e materiali non rapidamente biodegradabili b) campione setacciato (< 9,5 mm), essiccato all'aria a 36°C, con rimozione di inerti e materiali non rapidamente biodegradabili, macinato c) campione essiccato a 36°C, setacciato (< 4 mm), essiccato in stufa a 70±5°C, non macinato, con rimozione di inerti e materiali non rapidamente biodegradabili prima e dopo l'incenerimento	a) 50 cm ³ (compost maturi), 400 cm ³ (matrici di partenza o compost non maturi) di secco a 70±5°C b) 10 cm ³ di campione preparato come descritto nella sezione pretrattamento c) 50 cm ³ di campione tal quale, da trattare come descritto nella sezione pretrattamento	500±50 °C	10 ore
FCQAO, Germany, 1994	Campione essiccato a 105°C e macinato a < 0,25 mm.	5 g campione secco e macinato	550 °C	fino a peso costante
Norma CEN,EN 13040,1999	Campione preparato mediante essiccazione preliminare a 75°C e successivamente essiccato in stufa ventilata alla temperatura di 103 ± 2° C fino a peso costante (almeno 4+1 ora)	5 g di campione essiccato a 75± 2°C, successivamente essiccato a 103 ± 2° C	450 ± 10 °C	minimo 6 ore

6.3 Metodica proposta: determinazione dei solidi volatili (perdita all'incenerimento, SV) e ceneri

6.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive la procedura per la determinazione dei solidi volatili totali (SV) applicabile sia alle matrici di partenza che ai composti nelle diverse fasi di maturazione.

La determinazione dei solidi volatili risulta molto utile nello studio del processo di compostaggio in quanto permette di stimare con accettabile approssimazione il contenuto di sostanza organica presente nel campione in esame.

La procedura applicata è di tipo gravimetrico ed è basata sulla volatilizzazione della sostanza organica per incenerimento a 550 °C, quantificabile in base alla differenza di peso riscontrata prima e dopo la calcinazione.

6.3.2 Preparazione del campione

La determinazione di SV prevede di effettuare la calcinazione a 550°C partendo dal campione condizionato a 40°C e successivamente preparato con riferimento al metodo indicato al paragrafo 2 (preparazione del campione).

6.3.3 Materiali

- Bilancia analitica (precisione $\pm 0,001$ g)
- Contenitori per l'incenerimento (es. crogiuoli in fibra di quarzo o capsule di porcellana)
- Forno a muffola a temperatura regolabile
- Essiccatore

6.3.4 Procedimento

Si pone un'aliquota pari a circa 10 g di campione, preventivamente essiccato a 40°C e macinato, in opportuno contenitore precedentemente tarato. A tal fine si pone detto contenitore in muffola a 550°C per 2 ore, si lascia raffreddare in essiccatore sino a raggiungimento della temperatura ambiente e si pesa. Si procede alla essiccazione del campione in stufa alla temperatura di 105°C per 4-6 ore, si raffredda a temperatura ambiente in essiccatore e si pesa. Si ripete l'operazione fino a peso costante con approssimazione a 0,001 g, e si annota il peso (tara+campione essiccato). Si pone la capsula contenente il campione essiccato in muffola a 550°C. Si prosegue l'incenerimento fino a peso costante (tempo variabile dalle 6 alle 8 ore). Dopo raffreddamento in essiccatore si pesa il residuo rimasto (ceneri). Per differenza tra il valore di sostanza secca (s.s.) e il valore del residuo, si determina il valore di solidi volatili (SV perdita all'incenerimento).

6.3.5 Calcolo

Il calcolo per il contenuto in solidi volatili viene effettuato secondo la seguente formula:

$$SV \text{ (g/kg s.s.)} = \frac{a - b}{a - T} \times 1000 \quad \text{o} \quad SV \text{ (\% s.s.)} = \frac{a - b}{a - T} \times 100$$

dove

a è il peso in grammi della capsula più il campione essiccato a 105°C prima dell'incenerimento

b è il peso della capsula più il campione dopo l'incenerimento in grammi

T è la tara del contenitore in grammi

Dal valore di SV (% s.s.) è possibile ricavare il valore delle ceneri (% s.s.)

CENERI (% s.s.) = 100 - SV (%)

6.3.6 Osservazioni

La calcinazione a 550 °C del campione essiccato potrebbe provocare la perdita per volatilizzazione anche di alcuni composti inorganici e di acqua di cristallizzazione, causando una sovrastima del contenuto di sostanza organica. Tale errore, nel caso dei compost, risulta tuttavia essere trascurabile e pertanto, il valore di SV permette con buona approssimazione di valutare quantitativamente tale contenuto. Si deve porre particolare attenzione durante la fase dell'incenerimento onde evitare la carbonizzazione della sostanza organica presente (con errore di sottostima di SV); al fine di evitare tale problema si suggerisce di porre il campione in muffola fredda, procedendo quindi all'innalzamento graduale della temperatura. La durata della calcinazione è variabile da caso a caso e non è possibile definire un tempo di incenerimento che possa essere valido nelle diverse situazioni; in caso di incertezza si consiglia pertanto di ripetere il trattamento. Per minimizzare gli errori dovuti all'accumulo di umidità igroscopica nel materiale essiccato in stufa a 105°C e nelle ceneri, si consiglia di effettuare le pesate al raggiungimento della temperatura ambiente, dopo la permanenza minima in essiccatore necessaria per il raffreddamento.

6.3.7 Riferimenti bibliografici

- Federal Compost Quality Assurance Organization, Germany, 1994
- IRSA-CNR, Quad. Ist. Ric.Acque, 64, marzo 1984. Metodi analitici per i fanghi. Vol. 2. Parametri tecnologici.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino

7. Solidi volatili biodegradabili

I solidi volatili biodegradabili costituiscono la frazione dei solidi volatili soggetta a degradazione biologica durante il processo di stabilizzazione del rifiuto.

I solidi volatili comprendono, infatti, sia i materiali biodegradabili, sia quelli non biodegradabili (plastiche, gomme); questi ultimi vengono determinati come solidi volatili da un punto di vista analitico, essendo soggetti a volatilizzazione durante l'incenerimento in presenza d'eccesso d'aria, ma non sono tali sotto il profilo biologico, non costituendo essi nutrimento per la popolazione di microrganismi aerobi responsabili della degradazione della sostanza organica che conduce al prodotto stabile.

Alcuni Autori hanno approfondito lo studio della frazione biodegradabile durante il processo di compostaggio, mettendo a punto specifiche metodiche che permettano di dare una valutazione del materiale in esame circa il contenuto di sostanza organica disponibile per la degradazione microbica nel breve periodo.

Si ritiene comunque che, allo stato attuale, due siano le metodiche, di seguito riportate, verso cui rivolgersi.

7.1 TMECC, US Composting Council, 1997

La US.TMECC propone tre differenti procedure d'analisi per la determinazione dei solidi volatili, da applicarsi allo studio sia di matrici di partenza, sia di compost nelle diverse fasi di maturazione.

Dalla relazione:

$ST \text{ (solidi totali)} = SVB \text{ (solidi volatili biodegradabili)} + SV \text{ (solidi volatili non rapidamente biodegradabili)} + CENERI$

si evidenzia che, in seguito alla rimozione manuale, preliminare alla calcinazione, del materiale inerte e di quello non rapidamente biodegradabile (es. materiali legnosi), la metodica descritta (incenerimento della sostanza secca a $500 \pm 50^\circ\text{C}$ e determinazione del contenuto in ceneri e solidi volatili) conduce alla determinazione dei solidi volatili biodegradabili (SVB). Il primo metodo descritto prevede, in realtà, la determinazione dei solidi volatili totali (biodegradabili e non biodegradabili) e opera un'approssimazione nella determinazione di SVB; utilizza infatti come campione di partenza un materiale non macinato e non setacciato su cui non è stata effettuata la rimozione degli inerti e dei materiali non rapidamente biodegradabili. E' evidente che la perdita ponderale che si osserva in seguito all'incenerimento risulta in questo caso essere comprensiva di tutto il materiale volatile presente, determinando una stima in eccesso di SVB, tanto maggiore quanto maggiore è la presenza di frazioni organiche non biodegradabili.

Il secondo e il terzo metodo prevedono invece alcune operazioni preliminari sul materiale da sottoporre ad analisi.

In particolare, nel secondo metodo riportato, un'aliquota pari a circa 250 cm^3 di materiale viene setacciata a dimensioni $< 9,5 \text{ mm}$ ed essiccata all'aria a 36°C ; dal materiale setacciato ed essiccato vengono quindi manualmente rimossi gli inerti e i materiali non rapidamente biodegradabili aventi dimensioni $> 2 \text{ mm}$, procedendo quindi alla macinazione a polvere fine. Su un'aliquota pari a circa 10 g di campione così preparato si procede alla determinazione di SVB, essiccando dapprima il campione a $70 \pm 5^\circ\text{C}$, quindi sottoponendolo ad incenerimento in forno a muffola a $500 \pm 50^\circ\text{C}$ per 10 ore.

Il terzo metodo proposto parte da un'aliquota di materiale fresco tal quale pari a circa 50

cm³ che viene essiccata all'aria a 36°C per 24-48 ore. Il campione essiccato viene quindi setacciato con setaccio a maglie del diametro di 4 mm, operazione durante la quale vengono rimossi sia gli inerti (es. sassi, frammenti metallici, pezzi di vetro, plastiche) sia il materiale non rapidamente biodegradabile (es. frammenti legnosi). Il materiale rimosso (inerte e non rapidamente biodegradabile) viene pesato mentre le frazioni passate attraverso le maglie del setaccio (dimensioni < 4 mm) vengono ricombinate con quelle non passate (dimensioni > 4 mm), onde ottenere un'unica aliquota di materiale biodegradabile che viene pesato e sottoposto ad essiccamento a 70±5°C. Tale aliquota viene sottoposta ad incenerimento (T=500±50°C) per 10 ore, quindi il campione incenerito viene pesato dopo raffreddamento in essiccatore. La metodica prevede successivamente all'incenerimento un'ulteriore setacciatura del campione con setaccio a maglie del diametro di 4 mm al fine di recuperare l'aliquota di inerti rimasta dopo il trattamento. Tale aliquota viene pesata e viene utilizzata nel calcolo del contenuto in SVB del materiale sottoposto ad analisi, onde correggere l'errore di sovrastima delle ceneri che si avrebbe considerando queste ultime comprensive degli inerti (la quantità di inerte pesata viene sottratta sia dal peso del campione secco a 70±5°C, sottoposto alla calcinazione, sia da quello ottenuto dopo l'incenerimento). In tutte le metodiche proposte, il contenuto in ceneri e SVB del campione in esame, viene espresso in percentuale di solidi totali (in particolare negli ultimi due casi, solidi totali privati degli inerti).

7.2 Adani F., Tambone F., Genevini P.L., Calcaterra E.: "Stabilization of municipal solid waste fractions: a laboratory approach", pubblicato su UTA Technology & Environment International Edition, 4 (1998): 2-8

Gli Autori propongono una metodica di tipo chimico per la determinazione dei solidi volatili biodegradabili (solidi potenzialmente fermentescibili), in grado di determinare direttamente la quantità di sostanza organica soggetta a degradazione microbica durante il processo di stabilizzazione del rifiuto.

La metodica è stata applicata sulla frazione di Ø < 50 mm (sottovaglio) ottenuta per vagliatura del materiale di partenza presso l'impianto di trattamento del rifiuto (nel caso specifico, la procedura è riferita a campioni di rifiuti solidi urbani provenienti da un impianto di trattamento situato in provincia di Milano).

La procedura descritta prevede di effettuare due differenti trattamenti su un'aliquota di campione essiccato e macinato (Ø < 2 mm) pari a circa 4-6 grammi; una estrazione con etanolo permette di solubilizzare una prima frazione di sostanza secca, lasciando un residuo insolubile dal quale si preleva una seconda aliquota su cui effettuare una idrolisi con HCl. Tale operazione permette di demolire una seconda parte di solidi, lasciando un residuo insolubile su cui, per incenerimento a 650°C per 12 ore, vengono determinate le ceneri residue.

I solidi potenzialmente fermentescibili (SPF) vengono calcolati utilizzando la seguente formula:

$$SPF = [(Et\ sol. + HCl\ sol.) - (ceneri\ TOTALI - ceneri\ RESIDUE)]$$

in cui

- SPF sono i solidi (volatili) potenzialmente fermentescibili (mg/g s.s.)
- Et sol. è la frazione di solidi solubile in etanolo (mg/g s.s.)
- HCl sol. è la frazione di solidi solubile in acido cloridrico (mg/g s.s.)
- ceneri TOTALI sono quelle globalmente presenti nella biomassa (mg/g s.s.)
- ceneri RESIDUE sono quelle insolubili in HCl (mg/g s.s.)

7.3 Osservazioni

La messa a punto di procedure che permettano di determinare il contenuto in solidi volatili biodegradabili in matrici prelevate nelle diverse fasi che caratterizzano il processo di compostaggio, è di grande attualità nel campo degli studi e delle ricerche sull'argomento. Una stima del contenuto della frazione disponibile per la rapida degradazione permette infatti di avere un utile parametro per valutare il grado di maturità di un materiale, in quanto tale frazione dovrebbe essere tanto minore quanto più il prodotto è stabilizzato. Una indicazione del contenuto di sostanza organica suscettibile di degradazione nel processo di compostaggio viene dalla determinazione della "perdita all'incenerimento" (solidi volatili). Tuttavia la presenza, nelle matrici comunemente analizzate sia di materiale inerte (plastiche, gomme), sia di materiale non rapidamente biodegradabile (ad esempio materiali legnosi), che volatilizza per incenerimento a 550°C, determina la sovrastima del contenuto in solidi volatili biodegradabili (SVB). Per eliminare tali interferenze si deve provvedere alla rimozione manuale sia degli inerti, sia dei solidi volatili non rapidamente biodegradabili prima di procedere con la determinazione. La prima tra le metodiche descritte al paragrafo 7.1 opera senza effettuare alcuna rimozione del materiale interferente, pertanto consente una valutazione soltanto indicativa del contenuto in SVB nella matrice sottoposta ad analisi. La seconda e la terza procedura prevedono invece la rimozione manuale prima dell'incenerimento, permettendo di ottenere una stima meno soggetta ad errore e verosimilmente più aderente alla realtà. Tali procedure rivelano tuttavia limiti operativi. Nella comune pratica di laboratorio l'attento esame del materiale da testare alla ricerca degli interferenti da rimuovere risulta molto laborioso e dispendioso in termini di tempo; inoltre, la grande eterogeneità di alcune delle matrici con cui spesso ci si trova a trattare quando si effettuano studi sul compostaggio, impedisce una rimozione completa degli inerti e dei materiali non rapidamente biodegradabili, conducendo comunque ad errori nella stima del contenuto degli SVB.

Nella procedura di Adani et al., si cerca di superare i problemi sopracitati affrontando la questione dal punto di vista chimico, mediante una metodica semplice sotto il profilo operativo che permetta di stimare direttamente il contenuto in solidi volatili biodegradabili (definiti come solidi potenzialmente fermentescibili). Tale determinazione prevede la rimozione dei materiali mediante una prima estrazione con etanolo e una successiva idrolisi con acido cloridrico sul materiale (sottovaglio di vagliatura \varnothing 50 mm) preventivamente essiccato e macinato a dimensioni < 2 mm. La procedura in esame, secondo quanto riportato dagli Autori, fornisce una stima attendibile del contenuto in solidi potenzialmente fermentescibili nella matrice testata, in quanto elimina l'errore in cui si incorre con la rimozione manuale degli inerti. Essi riferiscono infatti di un confronto con esito positivo effettuato tra i risultati ottenuti con la procedura chimica e quelli derivanti dalla determinazione del contenuto in solidi volatili totali del campione in esame, all'inizio (SV_0) e alla fine (SV_5) del processo di stabilizzazione biologica del rifiuto. I solidi potenzialmente fermentescibili rappresentano infatti quella parte dei solidi volatili totali che può essere rapidamente degradata dalla popolazione microbica durante il processo di stabilizzazione. Il loro contenuto può pertanto essere determinato mediante la relazione SPF (solidi volatili potenzialmente fermentescibili) = $SV_0 - SV_5$ e confrontato con il risultato ottenuto dall'espressione relativa al metodo chimico.

La messa a punto di procedure che permettano di determinare il contenuto in solidi volatili biodegradabili in matrici prelevate nelle diverse fasi che caratterizzano il processo di trattamento è di grande rilevanza nel campo degli studi e delle ricerche sull'argomento. Una parte del contenuto della frazione disponibile per la rapida degradazione permette infatti di avere un utile parametro per valutare il grado di maturità di un materiale in quanto tale frazione dovrebbe essere tanto minore quanto più il prodotto è stabilizzato. Una indicazione del contenuto di sostanza organica suscettibile di degradazione nel processo di compostaggio viene dalla determinazione della "perdita all'incenerimento" (solidi volatili). Tuttavia la procedura nelle matrici comunemente utilizzate sia di materiale torrefatto (plastiche, gomma, ecc.) o di matrici non tipicamente biodegradabili (ad esempio materiali vegetali che volatilisano per incenerimento a 550°C) deturpa la composizione del contenuto in solidi volatili biodegradabili (SVB). Per ottenere dei risultati più precisi si deve provvedere alla rinvisione tramite un digestore di solidi volatili non tipicamente biodegradabili prima di procedere con la determinazione. La parte di biodegradabile deve essere il prodotto di un processo di rinvisione che ha rinvisionato il materiale inerte. Pertanto, per ottenere una valutazione corretta del contenuto in SVB nella matrice sottoposta ad analisi la rinvisione e la terza procedura prevedono invece la rinvisione iniziale prima dell'incenerimento. Il contenuto di carbonio in una matrice soggetta ad essere rinvisionata può essere valutato in due modi. La prima procedura consiste infatti nel pesare il residuo comune prima di incenerire il campione. Il secondo modo di procedere da tenere alla mano degli analisti è rinvisionare prima di incenerire e rinvisionare il residuo comune. Il residuo di carbonio comune è grande e rappresenta il 50% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1. Il residuo di carbonio comune è piccolo e rappresenta il 10% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1. Il residuo di carbonio comune è grande e rappresenta il 50% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1. Il residuo di carbonio comune è piccolo e rappresenta il 10% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1.

SVB

La procedura di rinvisione del contenuto degli SVB è di grande importanza per la determinazione del contenuto di carbonio comune prima di incenerire il campione. Il residuo di carbonio comune è grande e rappresenta il 50% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1. Il residuo di carbonio comune è piccolo e rappresenta il 10% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1. Il residuo di carbonio comune è grande e rappresenta il 50% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1. Il residuo di carbonio comune è piccolo e rappresenta il 10% della matrice, con un rapporto di rinvisione di 1:1.

8. pH

8.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione del pH 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.**
- 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.**
- Commissione Tecnico Consultiva Legge 748/1984, Gruppo di lavoro Substrati, dicembre 1997. Metodo per la determinazione della reazione, della conducibilità elettrica specifica e del contenuto di elementi nutritivi dell'estratto acquoso dei fertilizzanti di cui all'allegato I.C. della legge 748/1984. In seguito, **C.T.C (Legge 748/1984, dicembre 1997).**
- IRSA-CNR, Quaderni Ist. Ric. Acque, N° 64, 1983-85. Metodi analitici per i fanghi. In seguito, **Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985).**
- Decreto Ministeriale del 19 luglio 1989, Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n.1", pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n.196 del 23 agosto 1989. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti (D.M 19 luglio 1989).**
- **Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo**, Ministero delle politiche agricole e forestali, DM 13 Settembre 1999
- Società Italiana Scienza del Suolo, dicembre 1985. Metodi normalizzati di analisi del suolo, Edagricole, Firenze. In seguito, **SISS (1985).**
- 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.**
- Norma CEN EN 13037, 1999 "Campionamento di ammendanti e dei mezzi di crescita". In seguito **CEN EN 13037, 1999."**

8.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del pH

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- soluzione estraente
- rapporto campione - soluzione estraente
- pretrattamento del campione da sottoporre a misurazione del pH secondo lo schema indicato in **tabella 8.1.**

Dalla tabella 8.1 è possibile osservare come tutte le metodiche prese in esame effettuino la determinazione del pH sull'estratto ottenuto trattando il campione con acqua o con soluzioni saline. In particolare, l'utilizzo dell'acqua come estraente è riportato in tutti i testi consultati, tranne nella procedura della FCQAO, che effettua l'estrazione degli ioni idrogeno mediante una soluzione di CaCl_2 0,01M. I "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo" effettuano la determinazione del pH nei terreni utilizzando tre differenti tipi di soluzioni estraenti: acqua, soluzione di sali neutri (KCl 1M o CaCl_2 0,01M) o soluzione di NaF (1M).

Per quanto riguarda il rapporto campione/soluzione estraente, esso risulta estremamente

variabile a seconda delle differenti matrici prese in esame; soltanto tre metodiche (Regione Piemonte, Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, FCQAO) utilizzano il rapporto 1:10.

Tabella 8.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del pH

Metodica	Soluzione estraente	Rapporto campione/ soluzione estraente	Pretrattamento del campione
Regione Piemonte, 1998	Acqua	10 g /100 mL acqua	estrazione su campione fresco tal quale
D.C.I. 27 luglio 1984	- acqua deionizzata - KCl 1N	1:2,5 (m/m)	estrazione su campione secco all'aria setacciato a 2 mm
CTC (Legge 748/1984, dicembre 1997)	Acqua	1:1,5 (v/v)	preparazione e condizionamento del campione fino all'umidità di riferimento + estrazione
IRSA-CNR, 1985, Metodi analitici per i fanghi	Acqua	10g /50 mL acqua (nel caso di estrazione su campione solido)	- centrifugazione o filtrazione per campioni con ridotta quantità di fase acquosa - estrazione su campione (solido) tal quale
Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1989	Acqua	10g /100 mL acqua	
Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999	- acqua - KCl 1M o CaCl ₂ 0,01M - NaF, 1M	-10g/25 mL acqua o di ciascuna delle soluzioni di KCl e CaCl ₂ -1g/50 mL di soluzione di NaF	estrazione su campione secco all'aria setacciato a 2 mm
US.TMECC, 1997	Acqua	a) 5g / 5 mL acqua b) campione + acqua fino a saturazione	a) estrazione su campione fresco setacciato a dimensioni < 10 mm b) condizionamento del campione fino al raggiungimento della saturazione
FCQAO, Germania, 1994	CaCl ₂ 0,01 M	20g /200 mL	Estrazione su campione fresco setacciato a dimensioni < 10 mm
Norma CEN 13037, 1999	Acqua	- per campioni aventi granulometria < 20 mm: quantità di campione equivalente a circa 60 mL + 300 mL di acqua - per campioni aventi granulometria <40: quantità di campione equivalente a 250 mL + 1250 mL di acqua	Estrazione su campione fresco T.Q. adeguatamente omogeneizzato

Nelle rimanenti metodiche esaminate, la determinazione del pH viene effettuata utilizzando rapporti campione - soluzione superiori; una delle procedure della US.TMECC esegue addirittura la lettura sull' "estratto di pasta satura", ottenuto aggiungendo la minima quantità di acqua necessaria affinché il campione di compost giunga a saturazione. E' evidente che un maggiore rapporto campione: estraente approssima meglio quella che è la reale situazione della soluzione circolante nel suolo trattato col compost come ammendante. Tuttavia, la leggera variazione nel valore del pH che si riscontra all'aumentare della diluizione della soluzione da sottoporre a lettura, come riportato anche dalla FCQAO, 1994, risulta del tutto accettabile anche effettuando la determinazione su un estratto 1:10.

Per quanto concerne il pretrattamento del campione da sottoporre ad analisi, soltanto i "Metodi di analisi chimica del suolo" utilizzano per la determinazione il campione essiccato all'aria, macinato e setacciato a dimensioni <2 mm. Negli altri casi, le maggiori differenze si riscontrano nel trattamento da effettuarsi sul materiale fresco (setacciato a dimensioni < 10 mm nel caso della US.TMECC, 1997 e della FCQAO, 1994, tal quale nella procedura, Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998); l'estrazione procede o aggiungendo l'estraente all'aliquota prescelta o effettuando direttamente la centrifugazione o la filtrazione qualora il materiale contenga già una adeguata quantità di fase acquosa ("Metodi analitici per i fanghi", IRSA-CNR, 1985).

La metodica presentata dal Gruppo di Lavoro Substrati per i fertilizzanti, si differenzia dalle rimanenti in quanto prevede di portare il materiale in esame all'umidità di riferimento (definita come quella di una torba acida sottoposta ad una tensione di 33 cm di colonna d'acqua), prima di effettuare l'estrazione con acqua. Nel caso della metodica b) della US.TMECC, la lettura del pH avviene direttamente nella sospensione satura o nell'estratto ottenuto dopo centrifugazione o filtrazione, senza ulteriori trattamenti.

Sulla base delle considerazioni elencate la metodica proposta opta per la scelta di acqua come estraente, utilizzata nel rapporto 10 g campione fresco/100 mL acqua; la complessità ed eterogeneità delle matrici analizzate rende infatti estremamente difficoltoso un trattamento con piccole aliquote di soluzione estraente, in quanto in alcuni casi può essere impedita la formazione di una sospensione omogenea e la completa miscelazione del campione solido con la fase liquida. Le leggere variazioni nel valore del pH all'aumentare la diluizione da 1:2,5 a 1:10 consentono di optare per tale rapporto, tenuto conto anche della maggior semplicità nell'esecuzione dell'analisi.

8.3 Metodica proposta: determinazione del pH

8.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura per la determinazione del pH applicabile, oltre che ai compost maturi, alle matrici di partenza e ai campioni prelevati durante il processo di trasformazione.

Il principio su cui si basa è l'estrazione degli ioni idrogeno dal materiale in esame mediante utilizzo di acqua, in rapporto predefinito; la successiva determinazione del pH, dato dalla relazione $\text{pH} = -\log [H^+]$, viene effettuata mediante pHmetro dotato di elettrodo ad idrogeno e adatto elettrodo di riferimento (a calomelano o ad Ag/AgCl) o, analogamente, di elettrodo combinato.

La determinazione del pH riveste importanza fondamentale nello studio del processo di com-

postaggio in quanto da esso dipende l'attività delle popolazioni microbiche oltre che la disponibilità degli elementi nutritivi e di altri elementi (es. alcuni metalli pesanti).

8.3.2 Preparazione del campione

La determinazione del pH si esegue su materiale fresco e non prevede alcun particolare trattamento precedente all'estrazione con acqua, se non una omogeneizzazione manuale del campione da cui si preleva l'aliquota prescelta, in accordo con quanto previsto al paragrafo 2 (preparazione del campione).

8.3.3 Materiali e reagenti

- a) Bilancia tecnica (precisione $\pm 0,1$ g)
- b) Comune vetreria da laboratorio: becher o beute a collo largo da 250 mL, cilindri graduati
- c) Agitatore magnetico (o altro dispositivo per l'agitazione, ad es. agitatore rotativo)
- d) pH-metro dotato di appositi elettrodi
- e) Acqua distillata
- f) Soluzioni tampone (pH= 7 e pH= 4, reperibili in commercio), per la calibrazione del pH-metro

8.3.4 Procedimento

Un'aliquota di campione fresco pari a 10,0 g viene posta in becher o beuta a collo largo da 250 mL e addizionata di 100 mL di acqua distillata. Si procede ponendo la miscela in agitazione per circa 30 minuti (meccanicamente o con agitatore rotativo); terminata l'omogeneizzazione, dopo aver lasciato riposare la soluzione per 30 minuti, si procede alla filtrazione con filtri veloci a pieghe. L'estratto viene successivamente sottoposto alla misura al pH-metro, previa calibrazione dello strumento mediante lettura delle apposite soluzioni tampone.

8.3.5 Calcolo

Lo strumento di misura utilizzato fornisce direttamente i valori di pH, con due cifre decimali.

8.3.6 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 organico naturale (ammendante compostato verde, ammendante compostato misto), il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

- pH compreso tra 6 e 8,5

8.3.7 Osservazioni

La metodica proposta risulta di semplice manualità e non necessita di particolari attenzioni durante l'esecuzione.

L'aliquota di campione deve essere pesata dopo un'accurata omogeneizzazione manuale della massa del materiale in esame, soprattutto in presenza di matrice molto eterogenea (contenente, ad esempio paglia o pezzetti di legno); l'aliquota di estraente scelta (100 mL per 10 g di campione) permette tuttavia di ottenere una sospensione sufficientemente omogenea ed un'estrazione adeguata anche nei casi sopraccitati. La lettura del campione al pH-metro deve

essere effettuata dopo breve agitazione manuale della sospensione, prestando attenzione a non toccare il fondo del recipiente con il bulbo dell'elettrodo a vetro, il cui danneggiamento potrebbe ridurre l'accuratezza delle misure. Si consiglia la lettura di uno standard di calibrazione ogni 5-10 campioni e l'eventuale ricalibrazione per variazioni di $\pm 0,1$ unità di pH rispetto al valore della soluzione tampone.

8.3.8 Riferimenti bibliografici

- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.
- Decreto Ministeriale del 19 luglio 1989, Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n.1", pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n.196 del 23 agosto 1989.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino

...effettuata dopo avere agitato manualmente la sospensione...
...il fondo del recipiente con il bulbo dell'elettrodo a vuoto...
...la corrente di fondo è stata portata a zero...
...la corrente di fondo è stata portata a zero...
...la corrente di fondo è stata portata a zero...

5.1.3. Riferimenti bibliografici

- *Analisis Quimico*, Ed. Omega, Barcelona, 1974.
- *Analisis Quimico*, Ed. Omega, Barcelona, 1974.

1974
1974
1974
1974
1974
1974
1974
1974
1974
1974

9. Conducibilità e salinità

9.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione di conducibilità e salinità 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.**
- Commissione Tecnico Consultiva Legge 748/1984, Gruppo di lavoro Substrati, dicembre 1997. Metodo per la determinazione della reazione, della conducibilità elettrica specifica e del contenuto di elementi nutritivi dell'estratto acquoso dei fertilizzanti di cui all'allegato I.C. della legge 748/1984. In seguito, **C.T.C. (Legge 748/1984, dicembre 1997)**
- **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.**
- Norma CEN EN 13038, 1999 "Campionamento di ammendanti e dei mezzi di crescita". In seguito **CEN EN 13038, 1999."**

9.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione di conducibilità e salinità

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- rapporto campione-soluzione estraente
- pretrattamento del campione da sottoporre a misura della conducibilità secondo lo schema indicato in **tabella 9.1.**

Tabella 9.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione della conducibilità e della salinità

Metodica	Rapporto campione/ soluzione estraente	Pretrattamento del campione
Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998	10 g / 100 mL acqua	estrazione su campione fresco tal quale
Norma UNI n. 10780, 1998	10 g /100 mL acqua	estrazione su campione fresco tal quale
Gruppo di Lavoro Substrati, dicembre 1997	1:1,5 (v/v)	Preparazione e condiziona- mento del campione fino all'umidità di riferimento + estrazione
Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999	a) 100-150 g fi campione + acqua fino a saturazione (pasta satura) b) 30g/150 mL di acqua (estratto acquoso 5:1) c) 100g/200 mL di acqua (estratto 2:1)	Estrazione su campione secco all'aria e macinato a dimensioni < 2 mm
US.TMECC, 1997	a) campione + acqua fino a saturazione b) da 1:2 a 1:5 compost:acqua (v/v) c) 1:5 compost:acqua (m/m)	a) condizionamento del cam- pione fino al raggiungimento della saturazione b) estrazione su campione fre- sco setacciato a dimensioni < 10 mm c) come al punto b)
FCQAO, Germany, 1994	20 g/200 mL acqua	estrazione su campione fresco setacciato a dimensioni < 10 mm
Norma CEN EN 13038, 1999	- per campioni aventi granulo- metria < 20 mm: quantità di campione equivalente a circa 60 mL + 300 mL di acqua - per campioni aventi granulo- metria compresa tra 40 e 20 mm: quantità di campione equivalente a 250 mL + 1250 mL di acqua	Estrazione su campione fresco T.Q. adeguatamente omoge- neizzato

Dalla tabella 9.1 è possibile osservare come tutte le metodiche utilizzino acqua come estraente, differenziandosi per i rapporti campione: acqua e per il pretrattamento della matrice da sottoporre alla determinazione della conducibilità.

Le metodiche della Regione Piemonte, 1998, la Norma UNI, 1998 e la FCQAO, 1994 effettuano l'estrazione dei sali dal compost aggiungendo al campione acqua in rapporto 1:10; le rimanenti operano o con rapporti massimi di 1:5 (m/m o v/v) o mediante l'aggiunta della quantità d'acqua strettamente necessaria perché il materiale trattato (compost o suolo) raggiunga la saturazione.

Per quanto riguarda il pretrattamento del campione, eccetto i "Metodi di analisi chimica del suolo" che lavorano su un campione essiccato all'aria e macinato a dimensioni < 2 mm, le altre metodiche partono dal campione fresco tal quale o setacciato a dimensioni < 10 mm. Sulla base delle considerazioni esposte la metodica proposta opta per la scelta del rapporto 10 g campione fresco/100 mL acqua, già utilizzato per la determinazione del pH; come riportato relativamente a tale parametro, l'aliquota utilizzata permette di ottenere una adeguata miscelazione del materiale solido in esame con la fase liquida, assicurando una più efficace estrazione dei sali solubili in esso contenuti. Tale aspetto assume particolare rilevanza quando si opera con campioni eterogenei quali sono le matrici prelevate durante le diverse fasi del processo di compostaggio. La procedura utilizzata consente, inoltre, di effettuare sullo stesso estratto la determinazione di entrambi i parametri, direttamente il pH e, previa filtrazione, la conducibilità; nella comune pratica di laboratorio, ciò rappresenta indubbiamente un aspetto favorevole, in quanto semplicità e rapidità nell'esecuzione dell'analisi unitamente ad attendibilità e riproducibilità del risultato, dovrebbero sempre essere perseguiti come scopo principale.

9.3 Metodica proposta: determinazione di conducibilità e salinità

9.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura semplice e rapida per la determinazione della conducibilità e della salinità applicabile alle differenti matrici prelevabili durante le varie fasi del processo di compostaggio.

Il principio che sottende a tale metodo è la capacità delle specie ioniche disciolte in soluzione di condurre elettricità; l'estrazione dei sali solubili in acqua contenuti nella specifica matrice in esame permette di ottenere una soluzione in cui la misura della conducibilità elettrica, effettuata in opportune condizioni, risulta essere direttamente proporzionale al contenuto di sali presenti.

La determinazione della conducibilità risulta importante per la definizione delle modalità di utilizzazione del compost e per prefigurare gli effetti della somministrazione sulle colture; la concentrazione dei sali nell'estratto approssima infatti la pressione osmotica esercitata dalla soluzione circolante del suolo cui sono esposte le radici. L'entità di tale parametro è in grado pertanto di fornire indicazioni circa l'eventuale fitotossicità del compost utilizzato come ammendante nei confronti delle specie vegetali.

9.3.2 Preparazione del campione

La determinazione della conducibilità nella matrice in esame prevede unicamente una omogeneizzazione manuale del materiale fresco da cui prelevare l'aliquota da sottoporre ad estrazione, in accordo con quanto previsto al paragrafo 2 (preparazione del campione).

9.3.3 Materiali e reagenti

- a) Bilancia tecnica (precisione $\pm 0,1$ g)
- b) Comune vetreria da laboratorio; becher o beute a collo largo da 250 mL , cilindri graduati
- c) Agitatore magnetico (o altro dispositivo per l'agitazione, ad es. agitatore rotativo)
- d) Sistema per filtrazione sottovuoto
- e) Conduttimetro
- f) Acqua distillata
- g) Soluzione standard a conducibilità nota (reperibile in commercio)

9.3.4 Procedimento

Un'aliquota di campione fresco pari a 10,0 g viene posta in becher o beuta a collo largo da 250 mL e addizionata di 100 mL di acqua distillata. Si procede ponendo la miscela in agitazione per circa 30 minuti (meccanicamente o con agitatore magnetico); terminata l'omogeneizzazione, la sospensione viene filtrata sottovuoto, quindi sottoposta a lettura al conduttimetro. Lo strumento deve essere preventivamente calibrato effettuando la misura su uno standard a conducibilità nota.

9.3.5 Calcolo

Se lo strumento misura direttamente i valori di conducibilità elettrica specifica (C.E.S, in mS/cm) non vi è necessità di eseguire alcun calcolo.

Se misura la conduttanza C della soluzione, è necessario procedere alla determinazione del fattore di cella K, onde ottenere il valore di C.E.S.. Si ha infatti

$$C.E.S. (mS/cm) = K \times C \times f$$

dove K si ricava utilizzando soluzioni standard di KCl a conducibilità nota. Dalla relazione $K = L / C$ (dove C è la conduttanza misurata nella soluzione standard e L è la conducibilità specifica della medesima soluzione, entrambe espresse in mS/cm), è possibile ricavare il fattore K.

Con f si indica il fattore di correzione per riportare il valore misurato della conduttività alla temperatura di riferimento di 25°C. Il fattore f viene ricavato sperimentalmente o da apposite tabelle conoscendo il valore della temperatura reale della soluzione, nel caso in cui lo strumento utilizzato non sia in grado di effettuare automaticamente il calcolo per tale compensazione.

Il dato di conducibilità ottenuto viene utilizzato per ricavare il valore della salinità, ad essa correlata dalla relazione

$$Salinità (meq/100 g) = \frac{\text{Volume liquido} \times 1,25 \times C.E.S.}{\text{Peso campione umido}} \times Ft$$

dove

Volume liquido è il volume del liquido utilizzato nella sospensione (in mL)

P è il peso di campione umido (in g)

L è la conducibilità della sospensione (in mS/cm)

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

9.3.6 Osservazioni

La metodica proposta, pur essendo di semplice manualità, richiede qualche attenzione in più rispetto alla procedura di determinazione del pH.

Il materiale da sottoporre ad analisi deve essere omogeneizzato manualmente prima di essere addizionato della quantità scelta di estraente, soprattutto quando si trattano matrici di partenza o prodotti intermedi di composizione particolarmente eterogenea.

La misura della conducibilità avviene al passaggio della soluzione in esame all'interno di una cella di piccole dimensioni; la filtrazione risulta pertanto essere una operazione indispensabile al fine di ottenere una fase liquida limpida ed evitare l'ostruzione del sistema conduttimetrico. A seconda del tipo di materiale su cui si deve determinare tale parametro (quindi a seconda della natura della sospensione ottenuta dopo aggiunta di acqua) è lasciata all'operatore la scelta della modalità ottimale di filtrazione da eseguirsi (ad es. sottovuoto o con comune filtro in carta rapido), cercando di coniugare la rapidità dell'esecuzione con l'efficacia del sistema di chiarificazione.

La lettura al conduttimetro del campione filtrato deve essere effettuata dopo aver brevemente agitato manualmente la soluzione, onde assicurare condizioni di completa omogeneità della concentrazione delle specie ioniche presenti.

9.3.7 Riferimenti bibliografici

- Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994. Methods Book for the Analysis of Compost, Germany.
- Norma UNI 10780- 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

10. Carbonio organico

10.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione del carbonio organico 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, febbraio 1988).**
- Decreto Ministeriale del 19 luglio 1989. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti- Supplemento n.1", pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U n. 196 del 23 agosto 1989. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1989**, aggiornato con Decreto Ministeriale del 21 dicembre 2000, pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n. 21 del 26 gennaio 2001
- **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.**

10.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del carbonio organico totale (TOC)

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- principio della determinazione
- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- temperatura di lavoro
- tempi di reazione
- tecnica di misura

secondo lo schema indicato in **tabella 10.1.**

Dalla tabella 10.1 è possibile osservare come le metodiche nazionali operino la determinazione secondo il principio dell'ossidazione con potassio bicromato in ambiente acido e si uniformino nello scegliere come procedura per la misura del carbonio organico (TOC) il metodo SPRINGER-KLEE, che viene proposto per diverse matrici (compost, fertilizzanti, terreni). Esse operano su materiale essiccato (prevalentemente all'aria o a 40°C per i fertilizzanti) e macinato fino a granulometria più o meno fine a seconda del tipo di matrice; anche le aliquote di campione sottoposte a digestione ossidativa variano in funzione del materiale analizzato e del quantitativo di sostanza organica in esso contenuto. Una peculiarità è da rilevarsi nella metodica descritta dai "Metodi di analisi dei compost" (Regione Piemonte, 1998)

e dalla norma UNI 10780,1998 relativamente alla temperatura presa come riferimento per iniziare a misurare i 10 minuti esatti di digestione ossidativa. Il conteggio del tempo di digestione ossidativa parte da quando la miscela di reazione inizia a bollire. Il metodo viene proposto per la determinazione su diverse matrici.

Tabella 10.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC)

Metodica	Principio della determinazione	Pretrattamento del campione	Aliquota di campione	Temperatura di lavoro	Tempi di reazione	Tecnica di misura
Regione Piemonte, 1998	ossidazione a caldo della sostanza organica con potassio bicromato 2N (20 mL) e acido solforico concentrato (26 mL) → metodo SPRINGER-KLEE	essiccamento all'aria e macinazione fino a dimensioni < 0,5 mm	0,2 grammi	temperatura di ebollizione della miscela di reazione raggiunta mediante riscaldamento a ricadere	10 minuti esatti	titolazione del potassio bicromato non consumato durante la digestione ossidativa con soluzione riducente di solfato ferroso 0,2 N; per differenza dalla quantità di potassio bicromato presente nel bianco (reattivi sottoposti allo stesso trattamento) si risale alla quantità effettivamente consumata dalla sostanza organica contenuta nel campione
Norma UNI, 1998	ossidazione a caldo della sostanza organica con potassio bicromato 2N (20 mL) e acido solforico concentrato (26 mL) → metodo SPRINGER-KLEE	Essiccamento all'aria e macinazione	0,2 grammi	temperatura di ebollizione della miscela di reazione raggiunta mediante riscaldamento a ricadere	10 minuti esatti	titolazione con soluzione di solfato ferroso 0,2 N come indicato nella metodica Regione Piemonte
D.C.I., 27 luglio 1984 Riferimento bibliografico: Springer, U.; Klee, J.; Z.Pflanz. Dung Bodenkd., 1-26 (1954)	ossidazione a caldo della sostanza organica con potassio bicromato in ambiente acido → metodo SPRINGER-KLEE			T= 160°C	10 minuti esatti	titolazione con solfato ferroso come indicato ai punti precedenti
Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985)	ossidazione a caldo della sostanza organica con una soluzione di potassio bicromato 2N (20 mL) e acido solforico concentrato (20 mL)	essiccamento a 105°C, macinazione e omogeneizzazione	quantità di campione tale da contenere non più di 80 mg di C (~ 200-300 mg di fango)	T= 160 ±2°C	Riscaldamento fino a 160°C per 20 minuti sotto agitazione	Titolazione di ritorno di un eccesso misurato di ferro ammonio solfato con potassio bicromato 0,1 N.

Tabella 10.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC)

Metodica	Principio della determinazione	Pretrattamento del campione	Aliquota di campione	Temperatura di lavoro	Tempi di reazione	Tecnica di misura
Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1989- aggiornamento DM 21 dicembre 2000	ossidazione a caldo della sostanza organica con potassio bicromato 2N (20 mL) e acido solforico concentrato (26 mL) → metodo SPRINGER-KLEE	macinazione del campione, setacciatura con vaglio avente maglie da 0,25 mm, rimacinazione del residuo fino a completo passaggio attraverso il vaglio. I campioni che devono essere essiccati prima della macinazione vengono posti in stufa a 50-60°C fino a peso costante.	quantità di campione tale da contenere non più di 80 mg di carbonio	T= 160±2°C	10 minuti esatti	a) titolazione con solfato ferroso 0,2 N come indicato ai punti precedenti b) titolazione di ritorno di un eccesso misurato di solfato ferroso con potassio bicromato 0,2 N
Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999	a) ossidazione a caldo della sostanza organica con potassio bicromato 2N (20 mL) e acido solforico concentrato (26 mL) → metodo SPRINGER-KLEE b) ossidazione della sostanza organica con potassio bicromato 1/6 M (10 mL) e acido solforico concentrato (20 mL) → metodo WALKLEY-BLACK c) determinazione del TOC con analizzatore elementare	essiccamento all'aria macinazione e setacciatura fino a dimensioni < 0,5 mm	aliquote di campione da 5,0 grammi e inferiori a seconda del contenuto in sostanza organica	a) T= 160±2°C	a) 10 minuti esatti b) 30 minuti a riposo a T ambiente	a) titolazione con soluzione di solfato ferroso 0,2 N b) titolazione con una soluzione di ferro -ammonio solfato 0,5 M
US.TMECC, 1997	a) combustione completa della sostanza organica a temperatura di 1.350° C in atmosfera ricca di O ₂ b) ossidazione della sostanza organica con potassio bicromato 0,167 N (5 mL) e acido solforico concentrato (10mL) → metodo WALKLEY-BLACK c) ossidazione a caldo della sostanza organica con potassio bicromato 0,167N (5mL) e acido solforico concentrato (10mL) → metodica MEBIUS modificata	a) essiccamento all'aria a 37°C e macinazione, dopo preventiva rimozione degli inerti b) essiccamento all'aria a 36°C e macinazione fino a dimensioni delle particelle < 0,5 mm. Rimozione di residui vegetali grossolani, radici e altri materiali organici non decomposti, frammenti di vetro, plastica e metalli. c) il campione è preparato come al punto b)	a) 0,2-0,5 grammi b) 0,1-0,5 grammi c) 0,1-0,5 grammi	a) T= 1350°C b) temperatura raggiunta in seguito all'aggiunta dell'acido solforico alla miscela contenente campione e potassio bicromato c) T= 100°C, con riscaldamento a ricadere	a) fino a combustione completa b) 1 minuto di agitazione, 30 minuti di riposo c) 30 minuti	a) determinazione della CO ₂ prodotta mediante strumentazione analitica basata su spettrofotometria infrarossa (IR) b) titolazione del potassio bicromato non reagito con soluzione di sale ferroso 0,5 N c) determinazione del carbonio organico come indicato al punto b)

Tabella 10.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC)

Metodica	Principio della determinazione	Pretrattamento del campione	Aliquota di campione	Temperatura di lavoro	Tempi di reazione	Tecnica di misura
FCQAO, Germany, 1994	il TOC è ottenuto per differenza tra il carbonio totale (TC) e il carbonio inorganico (TIC). TC si determina per combustione completa ad altissima temperatura (~ 1000°C) secondo due procedure indicate con a) e b), TIC per attacco acido con HCl concentrato (procedura c)	a) essiccamento a 105°C del campione fresco non setacciato; macinazione fino a dimensioni < 0,25 mm b) il campione è preparato come indicato al punto a) c) il campione è preparato come indicato al punto a)	a) 50 -1000 mg b) 10-80 mg c) 3-5 grammi	a) T= ~ 950°C b) T= ~ 1000°C c) temperatura della miscela di reazione costituita da campione + 10 mL di HCl concentrato in sistema chiuso	a) fino a combustione completa b) fino a combustione completa	a) determinazione della CO ₂ prodotta durante la combustione mediante titolazione coulometrica dopo assorbimento quantitativo in soluzione alcalina di bario perclorato b) determinazione della CO ₂ prodotta previa separazione della miscela ottenuta dalla combustione mediante gascromatografo dotato di rivelatore a conducibilità termica c) determinazione della CO ₂ generatasi dai carbonati presenti nel materiale in esame a seguito dell'attacco acido mediante titolazione coulometrica dopo assorbimento quantitativo in soluzione alcalina di bario perclorato

Le rimanenti metodiche (D.C.I del 27 luglio 1984, “Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti”, 1989, aggiornato con Decreto Ministeriale del 21 dicembre 2000- Supplemento n.6 pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n. 21 del 26 gennaio 2001), “Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo”, 1999) suggeriscono di misurare il tempo di digestione ossidativa da quando la miscela di reazione raggiunge i 160°C. La scelta del momento di inizio del conteggio riveste notevole importanza ai fini di una valutazione quantitativa del carbonio organico presente nel campione in quanto le determinazioni effettuate nelle due diverse condizioni non conducono agli stessi risultati. Per la titolazione del potassio bicromato non consumato durante la digestione ossidativa tutte le metodiche sopracitate utilizzano una soluzione riducente di FeSO₄ 0,2N; i “Metodi analitici per i fanghi” e i “Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti” aggiungono un secondo metodo, sempre titrimetrico, in cui viene effettuata una titolazione di ritorno di un eccesso misurato di sale ferroso con potassio bicromato. I “Metodi di analisi chimica del suolo”, 1999, riportano inoltre il metodo Walkley-Black (oltre al metodo che prevede l'utilizzo di analizzatore elementare), in cui la digestione ossidativa avviene senza riscaldamento della miscela di reazione e pertanto conduce ad una determinazione incompleta del contenuto di carbonio organico. E' pertanto necessario applicare un fattore correttivo, determinato sulla base degli studi effettuati sulla matrice suolo. Il testo americano descrive, tra le altre, una procedura per determinare il TOC mediante digestione ossidativa alla temperatura di 100°C.

La determinazione per combustione è prevista dalle metodiche straniere.

Le metodiche US.TMECC, 1997) e FCQAO, 1994) introducono infatti una procedura per la determinazione del carbonio organico totale che prevede la combustione completa della

sostanza organica ad altissima temperatura ($\sim 1000^\circ\text{C}$ e oltre) in atmosfera ricca di O_2 e la successiva determinazione della CO_2 prodotta mediante varie tecniche analitiche (spettrofotometria IR, titolazione coulometrica dopo assorbimento quantitativo in soluzione alcalina di bario perclorato, separazione gascromatografica con sistema di rivelazione a conducibilità termica). La differenza principale tra le due metodiche descritte consiste nella rimozione degli inerti effettuata nel metodo US.TMECC, 1997, allo scopo di poter approssimare il valore ottenuto a quello del carbonio organico, ossia quello biologicamente degradabile. La procedura della FCQAO, non prevedendo tale operazione, determina in realtà il carbonio totale (TC) dal quale, per differenza con il carbonio inorganico (TIC), calcola il carbonio organico totale (TOC).

10.3 Metodica proposta: determinazione del carbonio organico totale (TOC)

10.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica di seguito proposta descrive una procedura per la determinazione del carbonio organico totale (TOC) nel compost basata sulla metodica ufficiale riportata nei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (D.M del 19 luglio 1989, pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U n.196 del 23 agosto 1989, aggiornato con Decreto Ministeriale del 21 dicembre 2000- Supplemento n.6 pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n. 21 del 26 gennaio 2001).

Tale procedura prevede una ossidazione della sostanza organica con potassio bicromato e acido solforico concentrato in condizioni di temperatura e tempo definiti ($T=160^\circ\text{C}$, durata della digestione ossidativa dal raggiungimento dei $160^\circ\text{C} = 10$ minuti esatti).

La quantità di potassio bicromato consumata è tanto maggiore quanto maggiore è il quantitativo di carbonio organico presente nel materiale in esame. Il contenuto di carbonio organico si determina per differenza procedendo alla titolazione con soluzione riducente di solfato ferroso sia di un bianco contenente i soli reattivi sottoposto alla digestione ossidativa, sia della soluzione campione.

Tra le interferenze viene presa in considerazione solo quella dovuta alla presenza di cloruri.

10.3.2 Preparazione del campione

La determinazione del carbonio organico totale (TOC) viene effettuata su un campione essiccato all'aria e macinato: la preparazione del campione prevede pertanto l'essiccamento in stufa ventilata a circa 40°C e la successiva macinazione fino a dimensioni $< 0,2$ mm, in accordo con quanto previsto al paragrafo 2 (preparazione del campione)

10.3.3 Materiali e reagenti

- a) Palloni in vetro pyrex tipo "Duran" da 250 mL o analogo recipiente di reazione
- b) Mantello riscaldante
- c) Termometro
- d) Cronometro
- e) Titolatore automatico predisposto per titolazioni di ossido-riduzione
- f) H_2SO_4 concentrato (96%), $d=1,84$
- g) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N
- h) FeSO_4 0,2N

- i) Acqua distillata
- j) Indicatore, 4-difenilammina solfonato di bario (preparato sciogliendo 0,2 g di sale in 100 mL acqua)
- k) Ag_2SO_4

10.3.4 Procedimento

La determinazione in assenza di cloruri viene effettuata su aliquote da 0,100-0,200 grammi di campione preventivamente essiccato all'aria e macinato, cui vengono addizionati, agitando, 20 mL esatti di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N e 26 mL di H_2SO_4 concentrato. Il pallone contenente la miscela di reazione viene posto su mantello riscaldante e, quando la temperatura raggiunge i 160°C , si inizia a cronometrare la digestione per 10 minuti esatti, mantenendo l'agitazione. Al termine dell'attacco ossidante, si raffredda e si trasferisce quantitativamente il contenuto del pallone in matraccio da 200 mL, portando a volume, dopo ulteriore raffreddamento, con acqua (soluzione A). Parallelamente alla digestione dei campioni, si effettua una prova in bianco sottoponendo i due reattivi (20 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 26 mL di H_2SO_4 conc) alla ossidazione a caldo (bianco digerito) e alla successiva diluizione a volume di 200 mL.

La misura del TOC è effettuata con un metodo di tipo volumetrico consistente nella titolazione del potassio bicromato rimasto dopo la digestione ossidativa con una soluzione riducente di solfato ferroso; per differenza rispetto alla quantità di potassio bicromato presente nel bianco digerito, è possibile ottenere la quantità effettivamente consumata dalla sostanza organica contenuta nel campione. La titolazione viene effettuata con FeSO_4 0,2 N su un'aliquota di 20 mL della soluzione A, contenente il campione digerito. Preventivamente, è necessario determinare il titolo esatto della soluzione di solfato ferroso. A tal fine, 20 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N vengono addizionati, dopo aggiunta di acqua, a 26 mL di H_2SO_4 concentrato, in matraccio tarato da 200 mL; si ottiene, dopo raffreddamento e diluizione a volume, una soluzione da cui viene prelevata l'aliquota da 20 mL, da titolare come il campione (bianco non digerito, soluzione **B1**). Analogamente, si titolano 20 mL di soluzione acida di potassio bicromato trattata come il campione (bianco digerito, soluzione **B2**), al fine di eliminare l'errore dovuto alla decomposizione del bicromato durante il riscaldamento della miscela ossidante. Se la titolazione viene eseguita manualmente si utilizza come indicatore il 4-difenilammina solfonato di bario, omettendo tale aggiunta qualora la misura venga effettuata con titolatore automatico.

Per la determinazione in presenza di cloruri vanno distinti due casi:

- 1) contenuto di cloruri inferiore allo 0,2%: si aggiunge una quantità di Ag_2SO_4 pari a 4,4 mg per mg di cloruro presente, non superando in ogni caso il limite massimo di 200 mg, procedendo quindi all'aggiunta di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4 conc. come previsto nella determinazione in assenza di cloruri;
- 2) contenuto di cloruri superiore allo 0,2%: si opera senza aggiungere Ag_2SO_4 introducendo però nel calcolo del TOC un fattore correttivo dipendente dal contenuto percentuale di cloruro in soluzione (si veda par 10.3.5).

10.3.5 Calcolo

Il calcolo della percentuale di carbonio organico totale (TOC), in assenza o per contenuto di cloruri inferiore allo 0,2%, viene effettuato secondo la seguente espressione

$$\text{TOC (\% s.s.)} = \frac{[N \times (B_2 - A)] \times 3 \times 10 \times 100}{P \times 1000} \times \text{Fr} \quad \text{ossia} \quad \text{TOC (\% s.s.)} = \frac{[N \times (B_2 - A)] \times 3}{P} \times \text{Fr}$$

dove:

N è la normalità della soluzione di FeSO_4 calcolata dalla prova sul bianco non digerito (data dalla relazione 4/ B1)

B_1 sono i millilitri di FeSO_4 utilizzati per la prova sul bianco non digerito

B_2 è il valore medio dei millilitri di FeSO_4 utilizzati per le prove sul bianco digerito (ottenuto dalla media dei risultati delle prove in triplo)

A sono i millilitri di FeSO_4 utilizzati per il campione

P è il peso del campione in grammi

3 è il peso equivalente del carbonio

10 è il fattore per riportare i 20 mL titolati ai 200 mL totali

Fr è il fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca, ottenuto utilizzando il valore di umidità residua in quanto il campione sottoposto ad analisi è essiccato all'aria ($\text{Fr} = 100/(100-\text{Ur}\%)$)

Nel caso in cui il contenuto di cloruri sia superiore allo 0,2% la percentuale di carbonio organico effettivo ($\text{TOC}_{\text{effettivo}}$) è data da:

$$\text{TOC}_{\text{effettivo}}(\% \text{ s.s.}) = \text{TOC}(\% \text{ s.s.}) - 0,0846 \cdot \text{Cl}(\% \text{ s.s.})$$

in cui:

$\text{TOC}(\% \text{ s.s.})$ = percentuale di carbonio calcolato secondo la formula sopra riportata
0,0846 è il rapporto tra le masse di un atomo di carbonio e quattro atomi di cloro.

10.3.6 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 organico naturale, il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

- ammendante compostato verde: carbonio organico sul secco, minimo 30%
- ammendante compostato misto: carbonio organico sul secco, minimo 25%
- ammendante torboso composto: carbonio organico sul secco, minimo 30%

10.3.7 Riferimenti bibliografici

- Decreto Ministeriale del 19 luglio 1989. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 1", pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n. 196 del 23 agosto 1989, aggiornato con Decreto Ministeriale del 21 dicembre 2000- Supplemento n.6 pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n. 21 del 26 gennaio 2001
- Norma UNI n. 10780 - 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

11. Carbonio organico estraibile (TEC) e Carbonio umico (HA + FA)

11.1 Riferimenti consultati

I riferimenti consultati che riportano la metodica per la determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e del carbonio umico (HA +FA) 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.**
- 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 23 gennaio 1991. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi dei fertilizzanti - Supplemento n. 2", pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U n. 29 del 4 febbraio 1991, aggiornato con Decreto Ministeriale del 21 dicembre 2000- Supplemento n.6 pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n. 21 del 26 gennaio 2001. In seguito, **Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1991, aggiornamento DM 21 dicembre 2000.**
- **Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo**, Ministero delle politiche agricole e forestali, DM 13 Settembre 1999
- Genevini P., Adani F.: "Indice di qualità del compost", pubblicato su "Atti Giornate europee di studio sull'ambiente" – Ingegneria della Trasformazione in Compost – Bari, 26-27 ottobre 1994 – C.I.P.A. Editore. In seguito, **Genevini P., Adani F.**
- The U.S. Composting Council, 1997. Test methods for examination of composting and compost. First edition. In seguito, **US.TMECC, 1997.**

11.2 Esame comparativo delle diverse metodiche per la determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e del carbonio umico (HA+FA)

Le diverse metodiche prese in esame si differenziano per:

- pretrattamento del campione
- aliquota di campione
- modalità dell'estrazione
- modalità del frazionamento e della purificazione
- modalità della digestione ossidativa
- tecnica di misura

Dalla tabella 11.1 è possibile osservare come le metodiche nazionali concordino nell'utilizzare per la determinazione delle sostanze umiche la procedura di estrazione con soda /pirofosfato, il frazionamento e la purificazione su polivinilpirrolidone, quindi la digestione ossidativa per attacco con miscela ossidante di potassio bicromato/acido solforico ai fini della valutazione quantitativa. I "Metodi di analisi dei compost" (1998) e i "Metodi di analisi chimica del suolo" (1999) operano su materiale essiccato all'aria mentre i "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" effettuano una essiccazione a 60°C, se il campione da sottoporre ad analisi è solido, oppure operano direttamente sul tal quale, previa adeguata omogeneizzazione, se il campione è già in soluzione o in sospensione. La macinazione successiva viene effettuata fino a differente granulometria in funzione del tipo di matrice analizzata (dimensioni < 0,5 mm per i compost e terreni, 0,2 per fertilizzanti). Per quanto concerne le aliquote di campione soltanto i "Metodi di analisi chimica del suolo" (1999) operano su una quantità pari a 10 grammi di materiale mentre le rimanenti utilizzano aliquote minori (2 grammi). Riguardo le moda-

lità di estrazione, esse utilizzano tutte 100 mL di soluzione di $\text{NaOH}/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1M, differenziandosi nelle successive operazioni di agitazione, centrifugazione, filtrazione; per i terreni il tempo di agitazione è 24 ore anziché 48 e la filtrazione è effettuata utilizzando filtri con porosità 0,45 μm anziché μm 0,8 mentre per i compost la centrifugazione avviene a 3000-3500 rpm anziché 2500-2700 rpm.

Tabella 11.1 - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e del carbonio umico (HA + FA)

Metodica	Pretrattamento del campione	Aliquota di campione	Modalità dell'estrazione	Modalità del frazionamento e della purificazione	Modalità della digestione ossidativa	Tecnica di misura
Regione Piemonte, 1998	campione essiccato all'aria e macinato fino a dimensioni < 0,5 mm in entrambe le metodiche riportate (indicate con a) metodo ufficiale e b))	a) 2.000 g b) 1.000 g	a) estrazione : 100 mL di soluzione di soda e sodio pirofosfato 0,1 M. Agitazione: 48 ore, T bagno termoregolabile= 65°C Centrifugazione: 3000-3500 rpm per 20 minuti Filtrazione: filtri in acetato di cellulosa o equivalenti (non in cellulosa) con porosità 0,8 mm b) estrazione: 100 mL di soluzione di sodio pirofosfato 0,05M. Agitazione: 14 ore	a) acidificazione di un'aliquota dell' estratto con H_2SO_4 al 50%, centrifugazione e purificazione su colonna riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,1M come eluente b) 40 mL estratto + 4 mL H_2SO_4 concentrato, riposo per 2 ore , centrifugazione. Su 25 mL del surnatante si determina il carbonio fulvico mediante digestione ossidativa	a) TEC: 20 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N + 26 mL H_2SO_4 conc., riscaldamento a ricadere, 10 minuti di attacco dall'ebollizione HA +FA: 5 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N + 20 mL H_2SO_4 conc., quindi come al punto a). b) C. umico totale e C. fulvico: 10 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N + 20 mL H_2SO_4 conc., riscaldamento a ricadere per 2 ore	a)titolazione del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ non consumato con soluzione di FeSO_4 (0,2 N per TEC, 0,4 N per HA+FA) e determinazione del contenuto in carbonio organico nel campione per differenza con il risultato ottenuto dal bianco digerito b) analoga al punto a) utilizzando come titolante il sale di Mohr 0,5N $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1991; aggiornamento DM 21 dicembre 2000	a) campioni solidi: essiccamento a 60°C fino a peso costante, macinazione e vagliatura attraverso setaccio con maglie da 0,2mm. Determinazione dell'umidità residua sul campione così preparato per essiccamento a 105°C fino a peso costante b) campione già in soluzione o in sospensione, si opera direttamente sul tal quale previa adeguata omogeneizzazione	2 g	estrazione: 100 mL di soluzione di soda e sodio pirofosfato 0,1 M. Agitazione: 48 ore, T bagno termoregolabile = 65°C Filtrazione: filtri tipo HA della Millipore (non in cellulosa) con porosità 0,8 mm. Per i prodotti contenenti carbonio organico già in forma estratta : - estratto solido: 0,5 g di campione + 100 mL acqua distillata, agitazione a T ambiente per 30 minuti e centrifugazione - in soluzione (es. estratti umici): diluizione del campione in soluzione con acqua distillata (1:25), centrifugazione Centrifugazione: non meno di 2500 rpm per 20 minuti Filtrazione: filtri tipo HA della Millipore (non in cellulosa) con porosità 0,8 mm.	acidificazione di un'aliquota dell' estratto (25 mL) con H_2SO_4 al 50%, centrifugazione e purificazione su colonna riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,5M come eluente	TEC e (HA +FA): 5 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N + 20 mL H_2SO_4 conc., 10 minuti esatti di attacco dal raggiungimento della $T=160\pm 2^\circ\text{C}$	titolazione del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ non consumato con soluzione di FeSO_4 0,4 N e determinazione del contenuto in carbonio organico nel campione per differenza con il risultato ottenuto dal bianco digerito

Tabella 11.1 (segue) - Confronto tra le diverse metodiche per la determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e del carbonio umico (HA + FA)

Metodica	Pretrattamento del campione	Aliquota di campione	Modalità dell'estrazione	Modalità del frazionamento e della purificazione	Modalità della digestione ossidativa	Tecnica di misura
Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999	essiccamento all'aria, macinazione e setacciatura fino a dimensioni < 0,5 mm	10 g	Estrazione: 100 mL di soluzione di soda e sodio pirofosfato 0,1 M. Agitazione: 24 ore, in bagno Dubnoff regolato alla temperatura di 65°C Centrifugazione: 2500-2700 rpm per 20 minuti Filtrazione: filtri a membrana da 0,45 µm	acidificazione di 25 mL dell'estratto con H ₂ SO ₄ al 50%, centrifugazione e purificazione su colonnina riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,5M come eluente	TEC e (HA +FA): 20 mL K ₂ Cr ₂ O ₇ 2N + 26 mL H ₂ SO ₄ conc., + Ag ₂ SO ₄ 10 minuti esatti di attacco dal raggiungimento della T=160±2°C	titolazione del K ₂ Cr ₂ O ₇ non consumato con soluzione di FeSO ₄ 0,2 M e determinazione del contenuto in carbonio organico nel campione per differenza con il risultato ottenuto dal bianco digerito
Genevini P., Adani F.	Frazionamento della sostanza secca (estrazioni sequenziali con benzene/alcol etilico, acqua, soluzioni di H ₂ SO ₄ al 5% e al 72% più incenerimento del residuo) su campione essiccato a 105°C, macinato e setacciato a 2mm; frazionamento su PVP del carbonio organico su campione essiccato a 105°C, macinato e vagliato a 0,2 mm	2 g da sottoporre a frazionamento del carbonio umico	Estrazione : 100 mL di soluzione di soda e sodio pirofosfato 0,1 M. Agitazione: 24 ore, T bagno termoregolabile = 65°C Centrifugazione: 13000 rpm per 20 minuti Filtrazione: filtri della Millipore con porosità 0,4 µm	Acidificazione di un'aliquota dell'estratto con H ₂ SO ₄ fino a pH< 2 e centrifugazione a 5000 rpm per 20 minuti. Ridissoluzione del precipitato (HA) con NaOH 0,5M e diluizione a 50 mL in matraccio tarato; purificazione del surnatante (FA) su colonnina riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,5M come eluente.	vedi "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti", 1991	vedi "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti", 1991
US.TMECC, 1997	trattamento con HCl 0,05 N in eccesso per rimuovere i carbonati, lavaggio con acqua del residuo ed essiccamento all'aria a 36°C	10 g	Estrazione: 100 mL di NaOH 0,1 N (o sodio pirofosfato 0,1N). Agitazione: 24 ore Centrifugazione: 10000 rpm per 10 minuti	acidificazione dell'estratto con HCl 2N, riposo per 24 ore a T ambiente, centrifugazione e purificazione della frazione FA su resina a scambio ionico. Purificazione della frazione HA per attacco acido con HCl-HF.		caratterizzazione mediante spettrofotometria UV-visibile o infrarossa

Il frazionamento e la purificazione delle sostanze umiche viene effettuato secondo le stesse modalità per tutte le matrici esaminate mediante acidificazione con H₂SO₄ al 50%, centrifugazione e purificazione su colonnina riempita in PVP (polivinilpirrolidone). L'unica differenza rilevata è l'utilizzo di NaOH 0,1 M (anziché 0,5 M) nella eluizione degli FA, secondo la procedura riportata nei "Metodi di analisi dei compost" (1998).

Tale metodica opera in modo differente anche riguardo le modalità della digestione ossidativa e conseguentemente della misura del contenuto in carbonio organico in relazione alla quantità di reattivo utilizzato.

I "Metodi di analisi dei compost" riportano inoltre una seconda metodica, non ufficiale, per la determinazione del contenuto di humus totale e degli acidi umici e fulvici; essa opera in condizioni di reazione più blande e non effettua la purificazione della frazione fulvica sulla resina in PVP, tuttavia può essere utile per avere una valutazione, seppur approssimativa, del contenuto in sostanze umiche di un compost e quindi del suo stato di maturità.

Genevini et al. propongono una metodica alternativa alla determinazione dei parametri di umificazione effettuata come riportato dalle altre fonti al fine di valutare la stabilità del compost esaminato. La principale osservazione che viene rivolta alla metodica ufficiale riguarda il fatto che la determinazione dell'indice di umificazione $HI = NH / HA+FA$ prevede la purificazione unicamente della frazione fulvica; ciò comporterebbe, a detta degli Autori, un conglomerare nella frazione umica anche le sostanze cosiddette pseudo-umiche (come riportato al paragrafo 11.2.5), con ovvia alterazione del risultato. La completa eliminazione delle frazioni indesiderate che si realizza con il frazionamento della sostanza secca consente al contrario di purificare completamente la componente umica. Alla luce delle considerazioni effettuate, gli Autori ritengono che l'indice di stabilità, ottenuto dal rapporto tra il carbonio presente nel campione purificato e quello presente nel campione non trattato, si dimostri più valido dell'indice di umificazione come parametro per valutare la maturità del compost esaminato.

La metodica US.TMECC (1997) propone una procedura per l'estrazione delle sostanze umiche che utilizza soltanto uno dei due estraenti ($NaOH$ 0,1N o $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$ 0,1N) e opera la purificazione su entrambe le frazioni (sia HA che FA) al fine di ottenere i prodotti puri necessari per la caratterizzazione mediante spettrofotometria UV-visibile o infrarossa.

11.3 Metodica proposta: determinazione del carbonio organico estraibile (TEC) e carbonio umico (HA + FA)

11.3.1 Osservazioni preliminari

La metodica che si intende proporre per la determinazione delle sostanze umiche nel compost si basa sulla metodica ufficiale riportata nei "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (D.M del 23 gennaio 1991, pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n.29 del 4 febbraio 1991).

La procedura prevede di effettuare un primo trattamento del campione con soluzione di sodio idrossido e sodio pirofosfato per determinare il carbonio organico estraibile (TEC) e successivamente, sull'estratto, operare la separazione della frazione non umica (NH) da quella umica (HA+FA). La determinazione del carbonio nell'estratto totale (TEC) e nella frazione (HA+FA) viene effettuata mediante digestione ossidativa con potassio bicromato e acido solforico concentrato; i valori di carbonio ottenuti vengono utilizzati per il calcolo dei parametri di umificazione, utili nella valutazione del grado di maturità del materiale testato.

La caratterizzazione della sostanza organica nel compost, resa possibile dall'applicazione delle procedure descritte, riveste notevole importanza nell'ambito degli studi sul compostaggio, in quanto permette di decidere sulla utilizzabilità del prodotto stesso in agricoltura.

11.3.2 Preparazione del campione

La procedura di preparazione del materiale da sottoporre ad analisi del TEC e degli HA+FA prevede unicamente un essiccamento all'aria (in stufa ventilata a circa 40° C) e una successiva macinazione fino a dimensioni < 0,2 mm, in accordo con quanto previsto al paragrafo 2 (preparazione del campione).

11.3.3 Materiali e reagenti

- a) Agitatore a scosse tipo Dubnoff (con bagno d'acqua termoregolabile)
- b) Centrifuga e provettoni appositi
- c) Apparecchiatura per filtrazione sottovuoto
- d) Filtri in acetato di cellulosa con porosità 0,8 mm
- e) Siringhe ipodermiche in plastica da 10 mL
- f) Fibre di lana di vetro
- g) Soluzione estraente di NaOH e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1M
- h) Azoto gassoso
- i) H_2SO_4 al 50%
- j) H_2SO_4 0,005 M
- k) Polivinilpolipirrolidone PVPP(resina insolubile)
- l) NaOH 0,1M
- m) FeSO_4 0,4N (per determinazione di HA+FA)
- n) FeSO_4 0,2N (per determinazione di TEC)
- o) Ag_2SO_4

11.3.4 Procedimento

Una quantità di campione secco all'aria e macinato pari a 2,000 g viene posta in beuta da 250 mL con tappo a vite e addizionata di 100 mL di soluzione estraente (soluzione di NaOH e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M). Dopo aver insufflato azoto per un minuto, la beuta, ermeticamente chiusa, viene posta in agitatore a scosse tipo Dubnoff (a 65 °C e 80 scosse al minuto) per 48 ore. Terminato il periodo di estrazione, si travasa il contenuto in provettone idoneo e si centrifuga a 3000-3500 rpm per 20 minuti, filtrando quindi il surnatante su filtri in acetato di cellulosa da 0,8 mm mediante apparecchiatura per vuoto. Sul filtrato così ottenuto, può essere determinato il carbonio organico estraibile (TEC) secondo la stessa procedura indicata per il carbonio organico totale (TOC), prelevandone 10 mL ed effettuando la prova in bianco (bianco digerito) sulla soluzione di sodio idrossido e sodio pirofosfato 0,1 M. L'estratto può essere conservato in frigo per un massimo di 24 ore a 4°C purchè venga insufflato N nella beuta chiusa ermeticamente (lo stesso vale per le frazioni umiche). Il bianco non digerito, utile alla determinazione del titolo esatto della soluzione titolante di FeSO_4 , si prepara, come indicato per il TOC, utilizzando 20 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N e 26 mL di H_2SO_4 concentrato portati a volume con acqua in matraccio da 200 mL. Dopo raffreddamento si preleva una aliquota da 20 mL da titolare come il campione.

Il frazionamento del carbonio umico viene effettuato operando sull'estratto allo scopo di separare la parte non umificata (NH) dagli acidi umici (HA) e fulvici (FA); a tal scopo viene effettuata una prima precipitazione della frazione HA insolubile in ambiente acido e una successiva separazione della frazione FA da NH per cromatografia su colonna, mediante colon-

nine riempite con resina in PVP (polivinilpolipirrolidone).

La resina di riempimento viene preparata trattando 50 g di polvere di PVPP con acqua di rubinetto e agitando vigorosamente, quindi lasciando decantare per 15 minuti e scartando le frazioni più fini (tale operazione è ripetuta due volte). Si prosegue ripetendo l'operazione anche con acqua deionizzata quindi si acidifica la resina con H_2SO_4 0,005 M. La resina così preparata (che si conserva a temperatura ambiente sempre ricoperta di soluzione), viene utilizzata per riempire le colonnine, costituite da siringhe in plastica private di ago (o altre apposite in vetro per cromatografia), riempite all'estremità inferiore con uno strato di circa 0,5 cm di fibre in lana di vetro pressate per evitare la fuoriuscita della resina stessa. Una volta introdotta nella colonnina, la sospensione acida di PVPP viene lasciata sedimentare, interrompendo l'aggiunta quando il volume riempito col solido è di circa 10 mL (una volta preparata, la resina nella colonnina non deve mai andare a secco).

La procedura di preparazione del campione da sottoporre al frazionamento, prevede di trattare 25 mL dell'estratto soda-pirofosfato con 0,5 mL di H_2SO_4 al 50% in tubo da centrifuga da 50 mL, agitando con cura e lasciando riposare circa mezz'ora, quindi di centrifugare a 3000-3500 rpm (non meno di 2500 rpm) per 20 minuti. Al termine della centrifugazione si separa una parte solida costituita dagli HA insolubili in ambiente acido e un surnatante contenente i FA e il non umificato NH. Il surnatante viene quindi versato nella colonnina precedentemente preparata, lavando 5 volte con aliquote di 5 mL di H_2SO_4 0,005 M e scartando l'eluato giallognolo che fuoriesce dalla colonnina fino a liquido incolore (NH). Terminati i lavaggi, i FA rimasti adsorbiti sulla resina all'estremità superiore della colonnina vengono rimossi facendo eluire lentamente dalla sommità aliquote di 5 mL di NaOH 0,5 M per tre volte. Una volta migrati all'estremità della colonnina, si inserisce al di sotto il tubo da centrifuga contenente gli HA precipitati e continuando ad eluire con NaOH 0,5 M, si raccolgono i FA provenienti dalla colonnina insieme agli HA solubilizzati in ambiente basico. La soluzione contenente tali frazioni viene raccolta in matraccio da 25 o da 50 mL, quindi si porta a volume con NaOH 0,5 M.

La determinazione del carbonio organico umificato viene effettuata prelevando un'aliquota da 10 mL (si consiglia di utilizzare aliquote contenenti da 5 a 25 mg di carbonio) e aggiungendo 5 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N e 20 mL di H_2SO_4 concentrato. La prova in bianco (bianco digerito) è effettuata utilizzando la soluzione di NaOH 0,5 M (tale prova è eseguita in triplo) mentre il bianco non digerito si prepara utilizzando 5 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N e 20 mL di H_2SO_4 concentrato addizionati di acqua fino a un volume di circa 200 mL. La digestione acida procede quindi secondo le modalità seguite per il TOC, titolando direttamente la soluzione ottenuta, dopo raffreddamento e aggiunta di acqua fino a circa 200 mL, con FeSO_4 0,4 N₄.

4 - L'aggiornamento ai "Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti" (Decreto Ministeriale del 21 dicembre 2000- Supplemento n.6 pubblicato sul supplemento ordinario alla G.U n. 21 del 26 gennaio 2001) non prevede più una diversa procedura nella fase di determinazione del TEC e del carbonio organico umificato (HA+FA). In entrambi i casi, infatti, si opera prelevando un'aliquota di estratto di 10 mL (in modo che contenga tra i 5 ed i 25 mg di carbonio organico) ed aggiungendo 5 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N e 20 mL di H_2SO_4 concentrato. Si esegue la digestione a caldo e si titola con una soluzione di FeSO_4 0,4 N. I nuovi metodi prendono anche in considerazione le eventuali interferenze dovute alla presenza di cloruri operando come già visto nel caso del TOC.

11.3.5 Calcolo

Il calcolo del contenuto in carbonio organico estraibile (TEC) e in carbonio umico e fulvico (HA + FA) viene effettuato secondo la seguente relazione

$$\text{TEC \%} = \frac{(B_2 - A) \times N \times D \times 3 \times I}{P} \times \text{Fr}$$

$$(\text{HA} + \text{FA}) \% = \frac{(B_2 - A) \times N \times D \times 0,3 \times 1,06}{P} \times \text{Fr}$$

dove

B_2 sono i mL di soluzione di FeSO_4 utilizzati per la prova sul bianco digerito (ottenuti dalla media dei risultati delle prove in triplo)

A sono i mL di FeSO_4 utilizzati per il campione

N è la normalità della soluzione di FeSO_4 calcolata dalla prova sul bianco non digerito (B_1):

$N = 4 / B_1$ per il TEC e $N = 10 / B_1$ per gli HA+FA dove B_1 sono i mL di FeSO_4 utilizzati per la prova sul bianco non digerito

D è il fattore di diluizione, calcolato in base all'aliquota prelevata per la determinazione rispetto al volume totale dell'estratto

3 è il peso equivalente del carbonio

P è il peso del campione in grammi

Fr è il fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca ($\text{Fr} = 100 / (100 - U\%)$).

1,06 = fattore di correzione che tiene conto della sottostima media che si ha nell'applicazione del metodo

Per quanto riguarda i parametri di umificazione, essi vengono calcolati conoscendo i dati di carbonio organico totale (TOC), carbonio organico estraibile (TEC), carbonio organico umificato (HA+FA), carbonio organico non umificato $\text{NH} = \text{TEC} - (\text{HA} + \text{FA})$.

Utilizzando tali dati si ricavano i seguenti parametri.

$$\text{Grado di umificazione - DH \%} = \frac{(\text{HA} + \text{FA})}{\text{TEC}} \times 100$$

che esprime la percentuale di carbonio organico umificato presente nell'estratto rispetto al carbonio estraibile

$$\text{Tasso di umificazione - HR \%} = \frac{(\text{HA} + \text{FA})}{\text{TOC}} \times 100$$

che esprime la percentuale di carbonio organico umificato presente nell'estratto rispetto al carbonio organico totale del campione

$$\text{Indice di umificazione - HI \%} = \frac{\text{NH}}{(\text{HA} + \text{FA})}$$

dà un'indicazione circa il rapporto tra carbonio non umico e il carbonio umico presente nell'estratto.

11.3.6 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 organico naturale, il compost di elevata qualità deve rispondere ai seguenti requisiti:

- ammendante compostato verde: acidi umici+acidi fulvici sul secco, minimo 2,5%
- ammendante compostato misto: acidi umici+acidi fulvici sul secco, minimo 7 %
- ammendante torboso composto: acidi umici+acidi fulvici sul secco, minimo 7 %

11.3.7 Riferimenti bibliografici

- Decreto Ministeriale del 23 gennaio 1991. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi dei fertilizzanti - Supplemento n. 2", pubblicato nel supplemento ordinario alla G.U. n. 29 del 4 febbraio 1991.
- DiVaPRA Università di Torino, IPLA, ARPA Piemonte, 1998. Metodi di analisi dei compost. Regione Piemonte - Assessorato all'Ambiente, Torino.

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

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

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.

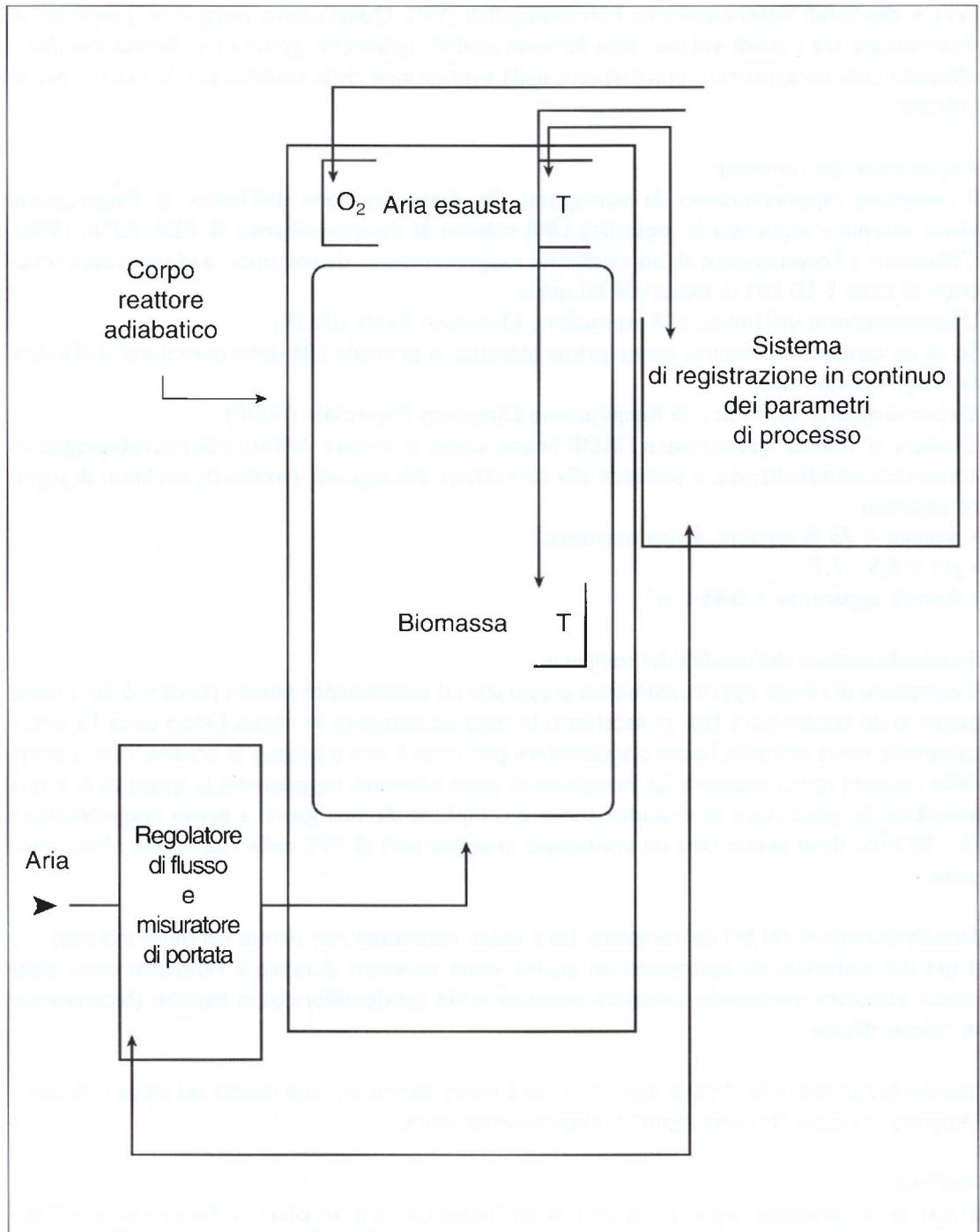


Fig. 12.3 Schema del respirometro aerobico

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 $T_1 = 273,15$ K e $P_1 = 1$ atm pari a $Vg_1 = 22,4$ L mole⁻¹, il valore corretto di Vg (Vg_2) alla temperatura T_2 viene calcolato con la seguente espressione: $Vg_2 = (Vg_1 \times T_2 / T_1)$ 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
METODIDINAMICI	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 borico ("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 borico, 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_{totale} - N_{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) H₂SO₄ 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	Essiccamento 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 $4000\text{ giri} \cdot \text{minuto}^{-1}$ 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:

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

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.

