

## 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
<b>Regione Piemonte, 1998</b>	1,5 - 2 kg	7	7 ogni 200 m <sup>3</sup>	3 kg	campion. casuale su reticolo bi- o tridimensionale
<b>CNR - IRSA, 1984</b>	n.p.	n.p.	n.p.	4 kg	in più punti su piani orizzontali e a quote diverse
<b>Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1989</b>	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
<b>Norma UNI 10802, 1999</b>	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.
<b>Norma UNI EN ISO 5667-13, 2000</b>	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 <sup>3</sup> 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
<b>FCQAO, 1994</b>	3 o 5 L oppure: $G=0,06^{\#}D$ G = peso minimo del campione (kg) D = pezzatura del materiale (mm)	Materiali in "giacenza dinamica con quantità $\leq 50$ 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.
<b>US.TMECC, 1997</b>	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
<b>Norma UNI n. 9903</b>	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.
<b>Norma EN 12579:1999</b>	0.5 L	Almeno 12	Prelievo di un numero di campioni elementari in numero pari a: $0.5^{\#}(V^{1/2})$ 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 m<sup>3</sup>.

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 m<sup>3</sup>) 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.





## 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  $250 \text{ cm}^3$  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  $36^\circ \text{C}$  (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  $50^\circ \text{C}$ - $60^\circ \text{C}$ . 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  $103^\circ \text{C}$ ) 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  $250 \text{ cm}^3$ . 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
<b>"Metodi di analisi del compost" (Regione Piemonte, 1998)</b>	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
<b>FCQAO (Germany, 1984)</b>	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
<b>D.C.I., 27 Luglio 1984</b>		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.
<b>Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986</b>	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
<b>Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, DM 13 Settembre 1999</b>	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
<b>TMECC, US Composting Council 1997</b>	Setacciatura del materiale fresco tal quale su setacci ad incastro (con luce netta da 50 mm fino a 4 mm)	250 cm <sup>3</sup>	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
<b>Norma CEN EN 13040, 1999</b>	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°C<sup>2</sup>. 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<sup>(3)</sup>. L'operazione di macinazione procede rimacinando ogni volta il residuo rimasto sul sovrappello, 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 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  $70 \pm 5$  °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
<b>Regione Piemonte, 1998</b>	100 – 200 g tal quale	105 °C	
<b>D.C.I 27 luglio 1984</b>		105 °C	
<b>IRSA-CNR, 1984</b>	50 g tal quale (fanghi palabili) 50 cm <sup>3</sup> tal quale (fanghi liquidi)	103° - 105 °C	
<b>Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1986</b>	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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> anidro
<b>Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999</b>	20 g secco all'aria	105 °C	
<b>Norma UNI n. 10780, 1998</b>	100-200 g tal quale	105 °C	
<b>US.TMECC, 1997</b>	50 cm <sup>3</sup> tal quale (compost maturi) 1 gallone tal quale (matrici di partenza o compost non maturi)	70 ± 5 °C	
<b>FCQAO, Germany, 1994</b>	quantità di tal quale. equivalente a 3-5 L sost. secca 150 g (granulometria < 10 mm)	105 °C	
<b>Ecolabel for soil improvers, 1995</b>	200 g tal quale	102 ± 2 °C	
<b>Norma EN 13040, 1999</b>	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 cm<sup>3</sup> 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
<b>Regione Piemonte, 1998</b>	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
<b>CNR-IRSA, 1984</b>	Campione essiccato a 105°C, utilizzato per la determinazione dell'umidità totale	50 g tal quale (fanghi palabili) 50 cm <sup>3</sup> tal quale (fanghi liquidi)	550 °C	2 ore circa
<b>US.TMECC 1997</b>	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 <sup>3</sup> (compost maturi), 400 cm <sup>3</sup> (matrici di partenza o compost non maturi) di secco a 70±5°C b) 10 cm <sup>3</sup> di campione preparato come descritto nella sezione pretrattamento c) 50 cm <sup>3</sup> di campione tal quale, da trattare come descritto nella sezione pretrattamento	500±50 °C	10 ore
<b>FCQAO, Germany, 1994</b>	Campione essiccato a 105°C e macinato a < 0,25 mm.	5 g campione secco e macinato	550 °C	fino a peso costante
<b>Norma CEN,EN 13040,1999</b>	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  $250 \text{ cm}^3$  di materiale viene setacciata a dimensioni  $< 9,5 \text{ mm}$  ed essiccata all'aria a  $36^\circ\text{C}$ ; 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  $10 \text{ g}$  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

cm<sup>3</sup> 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.



## 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  $\text{CaCl}_2$  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 ( $\text{KCl}$  1M o  $\text{CaCl}_2$  0,01M) o soluzione di  $\text{NaF}$  (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 <sub>2</sub> 0,01M - NaF, 1M	-10g/25 mL acqua o di ciascuna delle soluzioni di KCl e CaCl <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub> 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'estrattore 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  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , 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 composto verde, ammendante composto 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

sono effettuate dopo breve agitazione manuale della sospensione. Procede a  
con l'aggiunta di acqua distillata fino a portare il volume totale a 100 ml.  
La soluzione risultante è conservata in frigorifero a 4°C. La soluzione  
deve essere utilizzata entro 24 ore dalla preparazione.

### 5.1.3. Reagenti bibliografici

Leuco Crystal Violet Assay Reagent (LCA-ARA) per la misura di  
Campi Campari.  
Osservazioni: il 17 luglio 1988. Approvato per l'uso di acqua per  
l'uso. Il reagento è stato conservato in frigorifero a 4°C dal 12  
luglio 1988.  
LCA-ARA è stato fornito da M.A. Rocco, 1988. È stato conservato  
in frigorifero a 4°C.

1988  
1988  
1988  
1988  
1988  
1988  
1988



## 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**

<b>Metodica</b>	<b>Rapporto campione/ soluzione estraente</b>	<b>Pretrattamento del campione</b>
<b>Regione Piemonte, Metodi di analisi dei compost, 1998</b>	10 g / 100 mL acqua	estrazione su campione fresco tal quale
<b>Norma UNI n. 10780, 1998</b>	10 g /100 mL acqua	estrazione su campione fresco tal quale
<b>Gruppo di Lavoro Substrati, dicembre 1997</b>	1:1,5 (v/v)	Preparazione e condizionamento del campione fino all'umidità di riferimento + estrazione
<b>Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999</b>	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
<b>US.TMECC, 1997</b>	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 campione fino al raggiungimento della saturazione b) estrazione su campione fresco setacciato a dimensioni < 10 mm c) come al punto b)
<b>FCQAO, Germany, 1994</b>	20 g/200 mL acqua	estrazione su campione fresco setacciato a dimensioni < 10 mm
<b>Norma CEN EN 13038, 1999</b>	- per campioni aventi granulometria < 20 mm: quantità di campione equivalente a circa 60 mL + 300 mL di acqua - per campioni aventi granulometria compresa tra 40 e 20 mm: quantità di campione equivalente a 250 mL + 1250 mL di acqua	Estrazione su campione fresco T.Q. adeguatamente omogeneizzato

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 ± 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

9.3.4. Osservazioni

La procedura proposta per estrazione di campioni manuali, richiede alcune attenzioni in più rispetto alla procedura di determinazione del pH.

Il materiale da sottoporre ad analisi deve essere omogeneizzato accuratamente prima di essere addizionato della quantità esatta di estrazione soprattutto quando si trattano materiali di granulato o prodotti trattati di composizione particolarmente eterogenea.

La natura della conduttività avviene in base alla 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 (quando secondo la natura della sospensione ottenuto dopo aggiunta di acqua) è indicata l'operazione la scelta della modalità ottimale di filtrazione da eseguire (ad es. sottovuoto o con cannuce filtro in carta rapida) cercando di comparare la rapidità dell'operazione con l'effetto sul sistema di caratterizzazione.

La lettura al conduttimetro del campione filtrato deve essere effettuata dopo aver provveduto opportunamente la soluzione, nelle adeguate condizioni di completa omogeneità della concentrazione delle specie ioniche presenti.

9.3.5. Riferimenti bibliografici

Federal Control Quality Assurance Organization 1994 Method Book for the Analysis of Compost Germany

Informazioni UNI 10780 - Dati Materiali italiani di Unificazione 1998 Compost Classificazione rapporti e modalità di impiego

Druck & Lithium in Toron, IFA, ARBA Romania, 1998 Metodi di analisi del compost Regione Piemonte - Associazione di Ambienti Toron

## 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
<b>Regione Piemonte, 1998</b>	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
<b>Norma UNI, 1998</b>	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
<b>D.C.I., 27 luglio 1984</b> <b>Riferimento bibliografico:</b> 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
<b>Metodi analitici per i fanghi (IRSA-CNR, gennaio 1985)</b>	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
<b>Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1989- aggiornamento DM 21 dicembre 2000</b>	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
<b>Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999</b>	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
<b>US.TMECC, 1997</b>	a) combustione completa della sostanza organica a temperatura di 1.350° C in atmosfera ricca di O <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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
<b>FCQAO, Germany, 1994</b>	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 <sub>2</sub> prodotta durante la combustione mediante titolazione coulometrica dopo assorbimento quantitativo in soluzione alcalina di bario perclorato b) determinazione della CO <sub>2</sub> prodotta previa separazione della miscela ottenuta dalla combustione mediante gascromatografo dotato di rivelatore a conducibilità termica c) determinazione della CO <sub>2</sub> 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 FeSO<sub>4</sub> 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  $\text{O}_2$  e la successiva determinazione della  $\text{CO}_2$  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  $40^\circ\text{C}$  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)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato (96%),  $d=1,84$
- g)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  2N
- h)  $\text{FeSO}_4$  0,2N

- i) Acqua distillata
- j) Indicatore, 4-difenilammina solfonato di bario (preparato sciogliendo 0,2 g di sale in 100 mL acqua)
- k)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

#### 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato. Il pallone contenente la miscela di reazione viene posto su mantello riscaldante e, quando la temperatura raggiunge i  $160^\circ\text{C}$ , 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. come previsto nella determinazione in assenza di cloruri;
- 2) contenuto di cloruri superiore allo 0,2%: si opera senza aggiungere  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $\text{FeSO}_4$  calcolata dalla prova sul bianco non digerito (data dalla relazione 4/ B1)

$B_1$  sono i millilitri di  $\text{FeSO}_4$  utilizzati per la prova sul bianco non digerito

$B_2$  è il valore medio dei millilitri di  $\text{FeSO}_4$  utilizzati per le prove sul bianco digerito (ottenuto dalla media dei risultati delle prove in triplo)

A sono i millilitri di  $\text{FeSO}_4$  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:

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

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 NaOH/Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>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 µm0,8 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
<b>Regione Piemonte, 1998</b>	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 50%, centrifugazione e purificazione su colonna riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,1M come eluente b) 40 mL estratto + 4 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrato, riposo per 2 ore , centrifugazione. Su 25 mL del surnatante si determina il carbonio fulvico mediante digestione ossidativa	a) TEC: 20 mL K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2N + 26 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., riscaldamento a ricadere, 10 minuti di attacco dall'ebollizione HA +FA: 5 mL K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2N + 20 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., quindi come al punto a). b) C. umico totale e C. fulvico: 10 mL K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1N + 20 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., riscaldamento a ricadere per 2 ore	a)titolazione del K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> non consumato con soluzione di FeSO <sub>4</sub> (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 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
<b>Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti, 1991; aggiornamento DM 21 dicembre 2000</b>	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 50%, centrifugazione e purificazione su colonna riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,5M come eluente	TEC e (HA +FA): 5 mL K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2N + 20 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., 10 minuti esatti di attacco dal raggiungimento della T=160±2°C	titolazione del K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> non consumato con soluzione di FeSO <sub>4</sub> 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
<b>Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, 1999</b>	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 50%, centrifugazione e purificazione su colonnina riempita in PVP (polivinilpirrolidone) utilizzando NaOH 0,5M come eluente	TEC e (HA +FA): 20 mL K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2N + 26 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., + Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 minuti esatti di attacco dal raggiungimento della T=160±2°C	titolazione del K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> non consumato con soluzione di FeSO <sub>4</sub> 0,2 M e determinazione del contenuto in carbonio organico nel campione per differenza con il risultato ottenuto dal bianco digerito
<b>Genevini P., Adani F.</b>	Frazionamento della sostanza secca (estrazioni sequenziali con benzene/alcol etilico, acqua, soluzioni di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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
<b>US.TMECC, 1997</b>	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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 50%
- j)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,005 M
- k) Polivinilpolipirrolidone PVPP(resina insolubile)
- l) NaOH 0,1M
- m)  $\text{FeSO}_4$  0,4N (per determinazione di HA+FA)
- n)  $\text{FeSO}_4$  0,2N (per determinazione di TEC)
- o)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

### 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  $\text{FeSO}_4$ , 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $K_2Cr_2O_7$  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  $K_2Cr_2O_7$  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 N<sub>4</sub>.

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  $K_2Cr_2O_7$  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  $\text{FeSO}_4$  utilizzati per la prova sul bianco digerito (ottenuti dalla media dei risultati delle prove in triplo)

A sono i mL di  $\text{FeSO}_4$  utilizzati per il campione

N è la normalità della soluzione di  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{FeSO}_4$  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.