

SOILQUALIMON

Sistema di Monitoraggio della
Qualità dei Suoli di Lombardia



Allegato2

METODI ANALITICI prima campagna di monitoraggio SOILQUALIMON

*Quaderni della Ricerca
n. 110 - maggio 2010*

Preparazione del campione per le analisi sulla terra fine e determinazione dello scheletro

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met II.1)

Il campione grezzo viene steso su vassoi ed essiccato in stufa a ventilazione forzata a temperatura $\leq 40^{\circ}\text{C}$ per almeno 48 ore. Il campione essiccato viene poi frantumato e setacciato a 2 mm. La parte che non passa il setaccio a 2 mm costituisce lo scheletro, calcolato in percentuale sulla quantità setacciata.

La terra fine ottenuta ($\emptyset < 2 \text{ mm}$) può essere ulteriormente setacciata al fine di ottenere ulteriori frazioni dimensionali ($< 0,5 \text{ mm}$ e $< 0,2 \text{ mm}$) che possono servire per condurre analisi che richiedono ridotte quantità di campione. Tutte le analisi di seguito elencate vengono effettuate sulla terra fine preparata con queste modalità.

Determinazione della GRANULOMETRIA per dispersione, setacciatura ad umido e sedimentazione

(metodo della pipetta) (DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met II.4 + II.5)

Il metodo si basa sulla legge di Stokes che determina la velocità di caduta di particelle di dimensione nota in fluidi. Dispersione del terreno in una soluzione di sodio esametafosfato. Il terreno viene mantenuto in agitazione nella soluzione di sodio esametafosfato e successivamente introdotto in cilindri di vetro per sedimentazione previa setacciatura a 100 micron (0,1 mm).

La parte di campione trattenuta dal setaccio viene posta in stufa a 105°C e successivamente setacciata per la determinazione delle frazioni 2-0,25 mm e 0,25-0,10 mm. La parte di campione che ha passato il setaccio viene mantenuta in sospensione nel cilindro di sedimentazione; terminata la fase di agitazione, a tempi ed altezze di prelievo definite in base alla dimensione delle particelle che si vogliono individuare, vengono prelevate con pipetta quantità note di sospensione, poste a seccare in stufa a 105°C e successivamente pesate. Vengono effettuati 3 prelievi che permettono di individuare le frazioni di dimensione 0,10-0,05 mm, 0,05-0,02 mm, 0,02-0,002 mm (per differenza) e $< 0,002$.

SALINITÀ (conduttività elettrica 5:1)

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met IV.1)

Si determina la salinità di un suolo attraverso la misura della conduttività elettrica in estratti acquosi. Nel progetto è stato utilizzato un estratto acquoso 5:1 (acqua:suolo) e la salinità misurata attraverso conduttivimetro che fornisce il valore di conduttività a 25°C in mS/cm (= dS/m).

RITENZIONE IDRICA A 33 KPa (CIC)

(DM 1/08/97 SO n. 173 GU 204 2/09/1997 Met.5)

Un campione di suolo, inumidito a saturazione, viene posto in apparato a pressione (piastre di Richards). Si applica una pressione esterna di valore noto e, raggiunta la condizione di equilibrio, si determina il contenuto di umidità del campione per via gravimetrica. Si può pertanto determinare la capacità di ritenzione idrica di un suolo a diversi livelli di pressione, corrispondenti a diversi valori di pF.

REAZIONE (pH)

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met III.1)

Il pH del suolo viene determinato per via potenziometrica in una sospensione acqua-suolo. Un campione di terreno viene mantenuto in agitazione per 2 ore in acqua in rapporto 1:2,5 (p/v); al termine dell'agitazione, dopo sedimentazione della sospensione per alcuni minuti, viene introdotto nel surnatante il sistema elettrodo per la rilevazione del valore di pH. Il valore del pH può essere determinato anche con una soluzione di sale neutro (CaCl_2 o KCl), cosiddetto pH tampone.

ACIDITÀ COMPLESSIVA

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU n° 248 21/10/1999 Met XIII.3 + DM 25/03/2002 GU n. 84 10/04/2002)

Un campione di suolo viene trattato con una soluzione di bario cloruro e trietanolammina. La soluzione centrifugata viene titolata con acido cloridrico per la determinazione dell'acidità passata in soluzione (ioni idrogeno e alluminio). La somma dell'acidità complessiva e delle basi di scambio in ammonio acetato fornisce un valore di capacità di scambio.

BASI DI SCAMBIO IN BARIO CLORURO E TRIETANOLAMMINA

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met XIII.5)

La determinazione delle basi di scambio (Ca, Mg, K, Na) viene effettuata attraverso saturazione di un campione di terreno di peso noto con soluzione bario (soluzione di bario cloruro e trietanolammina). Il bario sposta dal complesso di scambio i cationi presenti, mandandoli in soluzione. I cationi nella soluzione vengono determinati per spettrofotometria in assorbimento atomico.

BASI DI SCAMBIO IN ACETATO AMMONICO

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met XIII.4)

Le basi di scambio (Ca, Mg, K, Na) vengono estratte con una soluzione di ammonio acetato (pH 7,0) e successivamente determinate per spettrofotometria in assorbimento atomico.

CAPACITÀ DI SCAMBIO CATIONICO IN BARIO CLORURO E TRIETANOLAMMINA

(DM 11/05/1992 SO n. 79 GU 121 25/05/1992 Met 27)

Un campione di peso noto di terreno viene saturato con bario (soluzione di bario cloruro e trietanolammina) al fine di spostare dal complesso di scambio i cationi presenti. Successivamente il campione saturato con bario viene trattato con una soluzione nota di magnesio solfato che, provocando la formazione di bario-solfato insolubile, permette la completa sostituzione del bario presente sul complesso di scambio con il magnesio. L'eccesso di magnesio che rimane in soluzione viene determinato per titolazione complessometrica e, per differenza con un bianco, si determina il magnesio adsorbito, che rappresenta la capacità di scambio cationico del suolo (a pH 8,2).

CALCARE TOTALE

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met V.1)

Determinazione gas-volumetrica della CO₂ che si sviluppa in condizioni standardizzate in un campione di suolo di peso noto, setacciato a 0,5 mm, trattato con un eccesso di acido cloridrico.

CALCARE ATTIVO

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met V.2)

Il calcare attivo è la frazione di calcare totale che ha elevata reattività in relazione alla struttura e dimensione dei cristalli. Il campione di terra fine di peso noto viene fatto reagire a freddo con una soluzione in eccesso di ammonio ossalato. La quantità di ammonio ossalato che non ha reagito viene titolata a caldo con soluzione di permanganato di potassio. Una prova in bianco permette di determinare con precisione la quantità di ammonio ossalato che non ha reagito e di risalire quindi alla presenza di calcare attivo.

CARBONIO ORGANICO (analizzatore elementare) e AZOTO TOTALE

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met VII.1)

Metodo Dumas, ovvero completa ed istantanea ossidazione (flash combustion) di un campione di terreno setacciato a 0,5 mm e di peso noto, con conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi. I gas vengono fatti passare, in corrente di elio, attraverso un catalizzatore per il completamento del processo di ossidazione e, successivamente, su uno strato di rame per allontanare l'ossigeno e ridurre gli ossidi di azoto in azoto molecolare. Successivamente si ha una separazione per gascromatografia e un detector rileva la CO₂ (oltre che l'azoto per la determinazione dell'azoto totale). Si ottiene pertanto il valore di carbonio totale

che, in assenza di calcare, equivale al carbonio organico. L'eventuale presenza di calcare può essere eliminata previo trattamento del campione con acido cloridrico. E' inoltre eventualmente possibile sottrarre al valore di carbonio totale ottenuto la quota di C (carbonio) corrispondente al calcare totale determinato direttamente. Lo strumento permette di dosare anche l'azoto totale presente nel campione.

CARBONIO ORGANICO (TOC – metodo Springer-Klee)

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met VII.2)

Il carbonio organico viene ossidato ad anidride carbonica con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico in condizioni standardizzate (temperatura di reazione $160^{\circ}\text{C} \pm 2$). La quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene titolata con soluzione di ferro (II) solfato (ossidoriduzione). Una prova in bianco permette di risalire con esattezza alla quantità di potassio bicromato che non ha reagito e, conseguentemente, al valore di carbonio organico. Il campione di terreno da utilizzare per l'analisi deve essere setacciato a 0,5 mm.

CARBONIO ORGANICO (metodo Walkley-Black)

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met VII.3)

Il metodo differisce dal precedente in quanto la reazione con potassio dicromato in aggiunta di acido solforico non viene effettuata a temperatura fissata e costante, bensì lasciata procedere solo grazie al riscaldamento che genera l'aggiunta di acido solforico. La reazione viene lasciata sviluppare per 30 minuti esatti.

Nel calcolo del carbonio organico, ipotizzando che senza riscaldamento forzato si ottenga un'ossidazione parziale della sostanza organica pari al 70%, si inserisce un fattore empirico fisso di correzione (1,30).

CARBONIO ORGANICO ESTRAIBILE (TEC) E ACIDI UMICI E FULVICI (HA + FA)

(DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met VIII.1)

Le sostanze umiche vengono solubilizzate in una soluzione alcalina di sodio pirofosfato e sodio idrossido. Il carbonio organico così estratto corrisponde al carbonio organico estraibile (TEC), che può contenere però anche sostanze non umiche (carboidrati e amminoacidi da residui organici parzialmente decomposti). La frazione non umica viene separata mediante cromatografia di adsorbimento in fase solida su resina di polivinilpirrolidone. Gli acidi umici precipitano, quelli fulvici vengono dapprima trattiene dalla resina in ambiente acido e, successivamente all'allontanamento delle sostanze non umiche solubili, vengono recuperati in ambiente basico e ricongiunti agli acidi umici. Il carbonio organico estraibile (TEC) e gli acidi umici/acidi fulvici (HA + FA) contenuti nelle soluzioni ottenute vengono ossidati con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico a condizioni standardizzate (vedi TOC – Springer-Klee) il potassio bicromato che non ha reagito viene successivamente titolato con soluzione di ferro (II) solfato. In contemporanea vengono effettuati i bianchi. Dai dati di carbonio organico estraibile, acidi umici e fulvici, carbonio estraibile non umificato (questo ottenuto per differenza), si ottengono i valori di tasso di umificazione (HR% - percentuale di carbonio umico rispetto al carbonio organico totale), grado di umificazione (DH% - percentuale di carbonio organico umico rispetto al carbonio organico estraibile), indice di umificazione (HI - rapporto fra il carbonio estratto non umico e carbonio estratto umico).

SOSTANZA ORGANICA (da calcolo)

La sostanza organica si calcola dal valore di carbonio organico moltiplicando il dato ottenuto per il fattore 1,724, ipotizzando che il contenuto medio di carbonio organico nella sostanza organica del suolo sia pari al 58%.

FOSFORO ASSIMILABILE

(metodo Olsen) (DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met XV.3)

Il metodo è applicabile a tutti i tipi di suolo. Si determina il fosforo assimilabile per spettrofotometria con il metodo dell'acido ascorbico. Un campione di suolo viene trattato con carbone attivo e con una soluzione di sodio bicarbonato (pH 8,5) e successivamente filtrato. Ad un'aliquota del filtrato si aggiunge l'indicatore (p-

nitrofenolo), l'acido solforico, si diluisce e si aggiunge il reagente solfomolibdico. Lettura alla spettrofotometro (882 nm) con controllo di un bianco (tutti i reagenti omettendo il campione). Sulla base delle curve di taratura precedentemente realizzata si determina il contenuto di fosforo.

FOSFORO ASSIMILABILE

(metodo Bray e Kurtz) (DM 13/09/1999 SO n. 185 GU 248 21/10/1999 Met XV.4)

Il metodo non è applicabile ai terreni calcarei. Si determina il fosforo assimilabile per spettrofotometria con il metodo dell'acido ascorbico previa rimozione selettiva del fosforo legato al ferro e all'alluminio mediante ammonio fluoruro. Un campione di suolo viene trattato con una soluzione di ammonio fluoruro e acido cloridrico; dopo agitazione si centrifuga.

Ad un'aliquota della soluzione limpida ottenuta si aggiunge il reagente solfomolibdico. Lettura alla spettrofotometro (882 nm) con controllo di un bianco (tutti i reagenti omettendo il campione). Sulla base delle curve di taratura precedentemente realizzata si determina il contenuto di fosforo.

CARBONIO BIOMASSA MICROBICA

(DM 23/02/04 SO GU 61 13/03/04 Met. I 1.3.2)

Metodo della fumigazione/estrazione. Un campione di terreno secco all'aria viene riportato alla capacità di ritenzione capillare (contenuto di umidità alla tensione di 33 KPa, pari a pF 2,5) e lasciato incubare per 10 giorni a 25°C. Successivamente una parte del campione viene estratta immediatamente con solfato di potassio, mentre l'altra parte viene mantenuta in ambiente saturo di cloroformio per 24 ore a 25° C. La fumigazione uccide le cellule microbiche presenti, provocando la lisi cellulare ed il rilascio del citoplasma nell'ambiente del suolo. Successivamente anche i campioni fumigati vengono estratti con solfato di potassio.

Sugli estratti di tutti i campioni (fumigati e non) si determina il carbonio organico totale mediante il metodo dell'ossidazione rapida del bicromato di potassio in ambiente acido. Successivamente si titola con ferro solfato il dicromato non ridotto. La differenza fra il carbonio organico rilevato nei campioni fumigati e quello riscontrato in quelli non fumigati fornisce il dato di carbonio della biomasse microbica.

RESPIRAZIONE BASALE E CUMULATIVA

(DM 23/02/04 SO GU 61 13/03/04 Met. II 1.2.1)

Si misura l'attività di respirazione della biomasse microbica presente nel suolo determinando la produzione di CO₂ per via titrimetrica che reagisce con una soluzione di idrossido di sodio formando carbonato di sodio.

Il campione di terreno viene portato, all'interno di un becker da 100 ml, alla capacità di ritenzione capillare (contenuto di umidità alla tensione di 33 KPa, pari a pF 2,5) ed incubato al buio a 25° C in contenitori di vetro a chiusura ermetica sul cui fondo si pone acqua decarbonicata per mantenere le condizioni ideali di umidità; nel contenitore si introduce inoltre un altro piccolo contenitore contenente una soluzione di idrossido di sodio a concentrazione nota. A tempi prestabiliti (1-2-4-7-10-14-17-21 giorni o più se necessario) il barattolo contenente la soda viene trattato con cloruro di bario al fine di produrre carbonato di bario che viene titolato con acido cloridrico per la determinazione della produzione di CO₂.

Ad ogni intervallo di tempo fissato il campione di terreno va lasciato aerare per ripristinare l'ossigeno e viene introdotto un nuovo becker di idrossido di sodio. In contemporanea si preparano anche dei bianchi (stesso trattamento senza terreno), per poter determinare con precisione la CO₂ prodotta dai microrganismi presenti nel suolo. Il dato ottenuto ad ogni titolazione, suddiviso per i giorni di incubazione, fornisce la respirazione giornaliera. Dall'analisi si possono ottenere due dati: la respirazione cumulativa (somma cumulata dei valori giornalieri) e la respirazione basale (la respirazione a fine ciclo, quando va ad assumere valori costanti).

QUOZIENTE METABOLICO (da calcolo)

Questo parametro si ottiene dal rapporto fra la respirazione basale ed il carbonio della biomassa microbica.

Esso mette in relazione l'attività e la dimensione della biomassa microbica e rappresenta l'efficienza metabolica dei microrganismi attivi.

QUOZIENTE DI MINERALIZZAZIONE (da calcolo)

Ottenuto dal rapporto fra il dato della respirazione cumulativa ed il valore del carbonio organico totale, questo parametro mette in relazione la velocità della respirazione microbica alla dotazione di sostanza organica del suolo.

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI CADMIO, COBALTO, CROMO, RAME, MANGANESE, NICHEL, PIOMBO, ZINCO ESTRAIBILE IN ACQUA REGIA

(DM 13/09/1999 SO n. 248 del 21/10/1999 metodo XI.2)

Un campione di suolo (5 g), condizionato, e setacciato meccanicamente con un vaglio a maglie tonde da 2 mm di diametro (Terra fine) è stato sottoposto ad attacco acido in acqua regia (HCl:HNO₃ rapporto 1:3) per ottenere la solubilizzazione dei metalli pesanti nella soluzione nitro-cloridrica a caldo. La digestione del campione è eseguita su piastra riscaldante a riflusso. Il contenuto dei metalli pesanti è individuato tramite spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma mediante opportuni standard di riferimento.

INDICE DI DISPONIBILITÀ PER LE PIANTE DI METALLI PESANTI – INDICE DI DISPONIBILITÀ DI CADMIO, NICHEL, PIOMBO, RAME E ZINCO IN SUOLI NON ACIDI

(DM 13/09/1999 SO n. 248 del 21/10/1999 metodo XII.1)

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli pesanti da suoli non acidi con una soluzione di acido difeniltriamminopentacetico / calcio cloruro / trietanolamina a pH 7.3, secondo la procedura riportata da Lindsay e Norwell (1969). La misura viene eseguita per spettrofotometria ad assorbimento atomico ad atomizzazione in fiamma.

INDICE DI DISPONIBILITÀ DI CADMIO, NICHEL, PIOMBO, RAME E ZINCO IN SUOLI ACIDI

(DM 13/09/1999 SO n. 248 del 21/10/1999 metodo XII.2)

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli pesanti nei suoli acidi con una soluzione di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) / ammonio acetato a pH 4.65. la procedura riportata è stata proposta da Lakanen e Ervio (1971). La misura viene eseguita per spettrofotometria ad assorbimento atomico ad atomizzazione in fiamma.