



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in
Scienze Ambientali

D.M. 270/2004

Curriculum: Controllo e Risanamento dell'Ambiente

Tesi di Laurea

Caratterizzazione degli n -alcani in matrici organiche
derivanti dal processo di digestione anaerobica,
tipologia d'origine e analiti collegati

Relatore

Prof. Rossano Piazza

Correlatore

Dott. Tiziano Bonato

Laureando

Davide Guglielmin
n. di matricola 848307

Anno Accademico
2020/2021

“I’m smart enough to know that I’m dumb.”

Richard P. Feynman

Alla mia famiglia

INDICE

| | |
|--|-----------|
| Indice delle figure..... | iv |
| Indice delle tabelle | vi |
| Legenda | x |
| ABSTRACT | xii |
| Premessa..... | xiii |
| 1 INTRODUZIONE | 15 |
| 1.1 L'economia circolare..... | 15 |
| 1.2 La società S.E.S.A. (Società Estense Servizi Ambientali)..... | 16 |
| 1.3 La digestione anaerobica e il compostaggio..... | 18 |
| 1.3.1 Pretrattamenti della FORSU | 18 |
| 1.3.2. Digestione anaerobica (DA)..... | 19 |
| 1.3.3 I prodotti della digestione anaerobica | 22 |
| 1.3.4 Compostaggio..... | 23 |
| 1.4 Regolamento Europeo n. 1009/2019 “Fertilizzanti” | 25 |
| 1.4.1 Categoria “concime organico” | 26 |
| 1.4.2 Categoria “ammendante organico” | 27 |
| 1.5 Idrocarburi..... | 28 |
| 1.5.1 Idrocarburi petrogenici..... | 29 |
| 1.5.2 Idrocarburi biogenici vegetali..... | 29 |
| 1.5.3 Indici per la caratterizzazione degli n-alcani: CPI e OEP..... | 31 |
| 1.5.4 n-alcani nel suolo..... | 32 |

| | |
|---|-----------|
| 1.5.5 n-alcani nel digestato e nel compost..... | 33 |
| 1.5.6 Idrocarburi totali nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ e normativa | 34 |
| 2 SCOPO DELLA TESI..... | 36 |
| 3 MATERIALI E METODI..... | 37 |
| 3.1 Campionamento | 37 |
| 3.2 Strumentazione e tecniche..... | 42 |
| 3.2.1 Mulino a rotore | 42 |
| 3.2.2 Gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID) | 43 |
| 3.2.3 Gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS) | 43 |
| 3.3 Quantificazione e uso di standard | 44 |
| 3.3.1 Idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ | 44 |
| 3.3.2 n-alcani | 46 |
| 3.4 Metodi analitici..... | 47 |
| 3.4.1 Panoramica del metodo analitico generale | 47 |
| 3.4.2 Contenuto di sostanza secca | 49 |
| 3.4.3 Contenuto di sostanza organica | 50 |
| 3.4.4 Determinazione dell'azoto: TKN..... | 51 |
| 3.4.5 Determinazione del contenuto di elementi metallici e fosforo | 52 |
| 3.4.6 Idrocarburi totali e n-alcani nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ | 53 |
| 3.5 Qualità del dato analitico | 57 |
| 4 RISULTATI E DISCUSSIONE | 63 |
| 4.1 Conformità al Regolamento Europeo n.1009/2019 | 63 |
| 4.2 Idrocarburi totali nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ | 65 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.3 | Sommatoria n-alcani nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ | 66 |
| 4.4 | Campioni di digestato..... | 67 |
| 4.4.1 | Idrocarburi totali nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ | 67 |
| 4.4.2 | Altri parametri..... | 69 |
| 4.5 | Campioni matrici da FORSU..... | 71 |
| 4.5.1 | Idrocarburi totali nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ | 72 |
| 4.5.2 | Altri parametri..... | 74 |
| 4.6 | Profili di n-alcani nei campioni di FORSU..... | 76 |
| 4.7 | Confronto tra sommatoria n-alcani e idrocarburi totali..... | 78 |
| 4.8 | Indici basati sugli n-alcani..... | 79 |
| 4.8.1 | Confronto con altri indici in letteratura..... | 82 |
| 4.9 | Discussione..... | 88 |
| 4.9.1 | Considerazioni generali..... | 88 |
| 4.9.2 | Campioni di digestato..... | 88 |
| 4.9.3 | Campioni matrici da FORSU..... | 89 |
| 4.9.4 | Determinazione n-alcani e indici diagnostici..... | 90 |
| 5 | CONCLUSIONI..... | 92 |
| 6 | MATERIALE SUPPLEMENTARE..... | 93 |
| 7 | BIBLIOGRAFIA..... | 105 |
| | Tesi di Laurea e di Dottorato consultate..... | 110 |
| | Sitografia..... | 110 |

Indice delle figure

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Impianto di S.E.S.A., Este (PD)..... | 16 |
| Figura 2 - Schema riassuntivo dei processi condotti nell'impianto di S.E.S.A. e delle matrici in gioco..... | 17 |
| Figura 3 - Cumulo di FORSU raccolta in attesa dei pretrattamenti in impianto..... | 18 |
| Figura 4 - Digestori anaerobici dell'impianto di S.E.S.A., Este (PD)..... | 19 |
| Figura 5 - Schema semplificato delle fasi del processo di digestione anaerobica (Giuliano, 2013, Tesi). | 21 |
| Figura 6 - Schema interno di un digestore anaerobico con indicazione delle tipologie di input e output di materiale (S.E.S.A)..... | 21 |
| Figura 7 - Scarico di materiale vegetale proveniente da sfalci e potature (frazione verde)..... | 23 |
| Figura 8 - Deposito dove avviene la raffinazione finale del compost nell'impianto di S.E.S.A. | 24 |
| Figura 9 - Porzione di compost..... | 25 |
| Figura 10 - Suddivisione degli idrocarburi..... | 28 |
| Figura 11 - Esempio di una porzione da campionare, cumulo di materiale solido di 1900 m ³ | 38 |
| Figura 12 - Esempio di disposizione di 22 punti di campionamento nel cumulo di materiale solido..... | 38 |
| Figura 13 - Esempio di campione combinato ottenuto a partire da 22 campioni incrementali..... | 39 |
| Figura 14 - Esempio della produzione di tre campioni finali a partire dal campione combinato..... | 39 |
| Figura 15: A) Mulino a rotore RETSCH ZM 200 B) Campione di digestato macinato..... | 42 |
| Figura 16 - Esempio di retta di taratura ottenuta dalla soluzione standard di riferimento di idrocarburi (UA=Unità arbitrarie)..... | 44 |
| Figura 17 - Cromatogramma di una soluzione dello standard diesel:oil (1:1)..... | 45 |
| Figura 18 - Schema a blocchi della procedura analitica seguita..... | 48 |
| Figura 19: A) Stufa ARGOLAB TCF 120; B) Essiccatore..... | 49 |
| Figura 20 - Forno a muffola..... | 50 |
| Figura 21: A) BÜCHI Kjelmater-375; B) Cappa con piastra per mineralizzazione..... | 51 |
| Figura 22 - ICP-OES Agilent Technologies 5110..... | 52 |
| Figura 23: A) Capsula Pyrex; B) Bagno ad ultrasuoni..... | 54 |
| Figura 24 - Vial contenenti gli estratti purificati di alcuni campioni..... | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 - GC-FID Thermo Scientific Trace 1300..... | 56 |
| Figura 26 - GC-MS Agilent Technologies 7890A-5975C..... | 56 |
| Figura 27 - Cromatogramma della soluzione test di stearyl stearato | 61 |
| Figura 28 - Cromatogramma della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (TRPH) | 62 |
| Figura 29 - Contenuto di idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (HC, in mg kg ⁻¹ di sostanza secca), per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi (p ≤ 0.05) | 68 |
| Figura 30 - Contenuto di idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (HC, in mg kg ⁻¹ sul tal quale), per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi (p ≤ 0.05) | 68 |
| Figura 31 - Contenuto di idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (HC) normalizzato per il contenuto di sostanza organica (mg g ⁻¹ , entrambi espressi su sostanza secca), per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi (p ≤ 0.05)..... | 69 |
| Figura 32 - Contenuto di sostanza secca percentuale, determinato a 105°C, per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali), tal quali, solidi e liquidi..... | 70 |
| Figura 33 - Contenuto di sostanza organica (percentuale su sostanza secca), determinato a 550°C, per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi | 70 |
| Figura 34 - Contenuto di azoto totale (TKN) in percentuale sul tal quale, per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi..... | 71 |
| Figura 35 - Contenuto di idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (HC, in mg kg ⁻¹ di sostanza secca), nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi (p ≤ 0.05) | 72 |
| Figura 36 - Contenuto di idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (HC, in mg kg ⁻¹ sul tal quale), nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi (p ≤ 0.05) | 73 |
| Figura 37 - Contenuto di idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (HC) normalizzato per il contenuto di sostanza organica (mg g ⁻¹ , entrambi espressi su sostanza secca) per le varie categorie di matrici da FORSU considerate; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi (p ≤ 0.05) | 73 |
| Figura 38 - Contenuto di sostanza secca percentuale, determinato a 105°C, per le varie categorie di matrici da FORSU considerate..... | 74 |

| | |
|--|----|
| Figura 39 - Contenuto di sostanza organica (percentuale di sostanza secca), determinata a 550°C, nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate | 75 |
| Figura 40 - Contenuto di azoto totale (TKN) in percentuale sul tal quale, nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate | 75 |
| Figura 41 - Distribuzione in percentuale degli n-alcani (C ₁₁ -C ₃₉) sulla quantità totale, determinata con GC-MS, nei dieci campioni di FORSU provenienti da varie province della Regione Veneto e da siti di trasferimento di altre regioni | 77 |
| Figura 42 - Valore della sommatoria degli n-alcani e la quota aggiuntiva rappresentata da altri composti idrocarburici ramificati e ciclici, la cui somma è il contenuto degli idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ , relativi ai 36 campioni di matrici da FORSU (F= FORSU; C=Compost; FP= FORSU pompabile; UD= uscita digestore; DS= digestato solido)..... | 78 |
| Figura 43 - Valore percentuale della sommatoria degli n-alcani e della quota aggiuntiva rappresentata da altri composti idrocarburici ramificati e ciclici sul totale del contenuto degli idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ , relativi ai 36 campioni di matrici da FORSU, (F= FORSU; C=Compost; FP= FORSU pompabile; UD= uscita digestore; DS= digestato solido)..... | 79 |
| Figura 44 - Grafico dei due indici diagnostici, CPI ₂₅₋₃₃ e LMW/HMW, impiegati per determinare l'origine degli idrocarburi dei 36 campioni di matrici organiche da FORSU; ben visibili i due campioni alterati con un'aggiunta di olio esausto (effettuata prima delle fasi di estrazione e purificazione per l'analisi strumentale)..... | 82 |

Indice delle tabelle

| | |
|--|----|
| Tabella 1 - Valori limite per vari parametri analitici per garantire la conformità a due categorie del regolamento n. 1009/2019 "Fertilizzanti" | 27 |
| Tabella 2 – Descrizione dei 64 campioni di matrici organiche caratterizzati in questo lavoro | 40 |
| Tabella 3 - Valori di concentrazione ed intensità dei punti della retta di taratura per gli idrocarburi totali C ₁₀ -C ₄₀ (UA=Unità arbitrarie) | 45 |
| Tabella 4 - LOQ per gli elementi determinati con ICP-OES in questo lavoro | 53 |
| Tabella 5 - Valori di recupero e deviazione standard ottenuti eseguendo 10 repliche in un campione di sabbia di Ottawa fortificato con una soluzione standard di olio minerale a concentrazione 8 g L ⁻¹ in eptano (Mineral oil BAM solution) certificata per l'analisi degli idrocarburi totali nell'intervallo C ₁₀ -C ₄₀ | 57 |

| | |
|---|----|
| Tabella 6 - Valori di recupero percentuale e deviazione standard ottenuti eseguendo 10 repliche analitiche di un campione di sedimento fortificato con una soluzione standard della Ultra Scientific, certificata per l'analisi dei n-alcani..... | 58 |
| Tabella 7 - Valori di recupero percentuale e coefficiente di variazione percentuale (CV%) ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sedimento contaminato Reference Material Setoc sample 770 (WEPAL) certificato per l'analisi degli elementi Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn, K e P | 59 |
| Tabella 8 - Valori di recupero percentuale e coefficiente di variazione percentuale (CV%) ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sedimento contaminato Reference Material Setoc sample 770 (WEPAL), certificato per l'analisi dell'azoto totale (TKN)..... | 59 |
| Tabella 9 - Valori dei parametri analitici per la verifica conformità al regolamento n. 1009/2019 "Fertilizzanti" dei 49 campioni di digestato e compost. Il simbolo <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione del parametro è inferiore al limite di quantificazione, i cui valori sono riportati in tabella 4 (DAZ= dig. agrozootecnico; DAI= dig. agroindustriale; DF= dig. da FORSU solido; UD= uscita digestore-dig. da FORSU tal quale; C=compost; TQ= tal quale, L=separato liquido, S= separato solido)..... | 64 |
| Tabella 10 - Valori di concentrazione (mg kg ⁻¹ s.s.) medi di tre prove degli idrocarburi totali (C ₁₀ -C ₄₀) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ 10 mg kg ⁻¹ (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= dig. agroindustriale; DF= dig. da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) | 65 |
| Tabella 11 - Valori di concentrazione (mg kg ⁻¹ s.s.) medi di tre prove della sommatoria degli n-alcani (C ₁₁ -C ₃₉) e la deviazione standard per i 48 campioni in esame; LOQ 1 mg kg ⁻¹ (DF= digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU; FP= FORSU pompabile | 66 |
| Tabella 12 - Valori in concentrazione (mg kg ⁻¹ di sostanza secca) di ciascun n-alcano nei 10 campioni di FORSU provenienti da varie province della Regione Veneto e da siti trasferimento di altre regioni; LOQ = 1 mg kg ⁻¹ | 76 |
| Tabella 13 – Valori degli indici CPI ₂₅₋₃₅ e LMW/HMW calcolati per i 36 campioni di matrici da FORSU; in rosso i valori relativi ai due campioni alterati con un'aggiunta di olio minerale | 80 |
| Tabella 14 - Indicazioni per l'interpretazione dei valori degli indici CPI ₂₅₋₃₅ e LMW/HMW rinvenute in letteratura (Commendatore et al., 2012; Vecchiato et al.,2017)..... | 81 |
| Tabella 15 - Schema riassuntivo degli indici diagnostici basati sugli n-alcani, rinvenuti in letteratura, con le relative indicazioni interpretative dell'origine degli idrocarburi (Wang et al., 2013; El Nemr et al., 2016; Kumar et al., 2016; Jafarabadi et al.,2017; Thomas et al., 2021)..... | 86 |

| | |
|--|----|
| Tabella 16 - Valori degli indici diagnostici basati sugli n-alcani rinvenuti in letteratura (Wang et al., 2013; El Nembr et al., 2016; Kumar et al., 2016; Jafarabadi et al., 2017; Thomas et al., 2021), calcolati per i 10 campioni di FORSU provenienti da varie province della Regione Veneto e da siti trasferenza di altre regioni; in rosso i valori che non indicano un'origine biogenica degli idrocarburi | 87 |
| Tabella 17 - Valori (in percentuale) medi di tre prove del contenuto di sostanza secca e la deviazione standard per i 64 campioni in esame (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF= digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)..... | 93 |
| Tabella 18 – Valori medi di tre prove del contenuto di sostanza organica (espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)..... | 94 |
| Tabella 19 - Valori medi di tre prove del contenuto di azoto totale (TKN; espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)..... | 95 |
| Tabella 20 - Valori medi di tre prove del contenuto di cadmio (espresso come mg kg ⁻¹ di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 0,3 mg kg ⁻¹ s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) | 96 |
| Tabella 21 - Valori medi di tre prove del contenuto di cromo (espresso come mg kg ⁻¹ di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 5 mg kg ⁻¹ s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) | 97 |
| Tabella 22 – Valori medi di tre prove del contenuto di mercurio (espresso come mg kg ⁻¹ di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 0,1 mg kg ⁻¹ s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) | 98 |

Tabella 23 – Valori medi di tre prove del contenuto di nichel (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 5 mg kg^{-1} s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) 99

Tabella 24 - Valori medi di tre prove del contenuto di piombo (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 5 mg kg^{-1} s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) 100

Tabella 25 - Valori medi di tre prove del contenuto di rame (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ 5 mg kg^{-1} s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) 101

Tabella 26 - Valori medi di tre prove del contenuto di zinco (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ = 5 mg kg^{-1} s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) 102

Tabella 27 - Valori medi di tre prove del contenuto di fosforo (espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ = 50 mg kg^{-1} s.s. cioè 0,005 % s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) 103

Tabella 28 - Valori medi di tre prove del contenuto di potassio (espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ = 50 mg kg^{-1} s.s. cioè 0,005 % s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido) 104

Legenda

ACL: AVERAGE CHAIN LENGHT

AGRO: ALIMENTAZIONE AGROINDUSTRIALE E AGROZOOTECNICA

BOD₅: BIOLOGICAL OXYGEN DEMAND

C/N: RAPPORTO CARBONIO-AZOTO

CMC: CATEGORIE DI MATERIALI COSTITUENTI

COD: CHEMICAL OXYGEN DEMAND – DOMANDA CHIMICA D'OSSIGENO

CPI: CARBON PREFERENCE INDEX

CRM: MATERIALI DI RIFERIMENTO CERTIFICATI

CSC: CONCENTRAZIONI SOGLIA DI CONTAMINAZIONE

DA: DIGESTIONE ANAEROBICA

FORSU: FRAZIONE ORGANICA RIFIUTI SOLIDI URBANI

GC-MS: GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY

GC-FID: GAS CHROMATOGRAPHY – FLAME IONIZATION DETECTOR

HC: HYDROCARBONS – IDROCARBURI

HMW: HIGH MOLECULAR WEIGHT

ICP-OES: INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

I.D.: INTERNAL DIAMETER

IOP: ISTRUZIONE OPERATIVA INTERNA

IPA: IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

LMW: LOW MOLECULAR WEIGHT

LOQ: LIMITE DI QUANTIFICAZIONE

MR: MATERIALE DI RIFERIMENTO

M/Q: RAPPORTO MASSA/CARICA

NAR: NATURAL N-ALKANE RATE

OEP: ODD-OVER-EVEN-PREDOMINANCE

PCF: CATEGORIE FUNZIONALI DEL PRODOTTO

PLK: PLANKTONIC

PETRO: PETROGENIC

RTW: RETENTION TIME WINDOW

SC/LC: SHORT CHAIN/LONG CHAIN RATIO

S.E.S.A.: SOCIETA' ESTENSE SERVIZI AMBIENTALI

SIM: SELECTED ION MONITORING

S.O.: SOSTANZA ORGANICA

S.S.: SOSTANZA SECCA

TAR: TERRIGENOUS/ACQUATIC RATIO

TKN: TOTAL KJELDAHL NITROGEN

TRE: TERRIGENOUS

UCM: UNRESOLVED COMPLEX MIXTURE

UV: ULTRAVIOLETTO

VFA: VOLATILE FATTY ACIDS

ABSTRACT

Nell'ultimo decennio, la politica dell'Unione Europea per una economia circolare ha incoraggiato un rapido incremento degli impianti di digestione anaerobica della Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) per la produzione di ammendanti destinati all'agricoltura. Nonostante l'importanza della materia organica (sia di origine vegetale che animale) per il ciclo globale del carbonio, rimangono ancora aperte diverse questioni riguardo alla sua formazione, conservazione e l'eventuale contaminazione da sostanze indesiderate. Lo studio di alcune classi di composti organici che compongono la materia organica, tra i quali gli *n*-alcani, permette di ottenere maggiori informazioni sulla natura degli idrocarburi presenti, evitando sovrastime della concentrazione di idrocarburi di origine petrogenica con i metodi analitici generalmente utilizzati. Il presente lavoro ha permesso di verificare l'applicabilità di alcuni indici diagnostici, quali il *Carbon Preference Index* (CPI) e il *Low Molecular Weight/High Molecular Weight* (LMW/HMW), nel discriminare e dimostrare l'origine biogenica degli idrocarburi presenti in campioni provenienti dal processo di digestione anaerobica della FORSU.

*In the last decade, the UE's politics regarding circular economy has promoted a fast development of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) anaerobic digestion plants to produce amendments for agriculture. Despite the importance of organic matter (both from animals and plant origin) in the global carbon cycle, there remain many open questions regarding its formation, preservation and potential contamination from undesired substance. The study of some compound classes, such as the *n*-alkanes, allows to gain more information about participating hydrocarbons and avoid overestimating the petrogenic hydrocarbons concentrations with the analytical methods generally applied. This study has permitted to verify the applicability of some diagnostic index, like the Carbon Preference Index (CPI) and the Low Molecular Weight/High Molecular Weight (LMW/HMW), to distinguish the biogenic origin of the hydrocarbons in samples from the anaerobic digestion process of the OFMSW.*

Premessa

La gestione dei rifiuti organici è una tematica estremamente attuale a livello mondiale. Negli ultimi anni, guidata dal faro dell'economia circolare, è stata promossa ancora di più la sinergia tra i processi di digestione anaerobica e di compostaggio permettendo un recupero più efficiente di materia e di energia; le matrici ottenute, digestato e compost, devono rispettare la normativa di settore e possedere determinate caratteristiche di qualità, ed essere sicure dal punto di vista sanitario, per poter essere impiegate come ammendanti e fertilizzanti in agricoltura.

Gli idrocarburi di origine petrogenica sono dei contaminanti molto diffusi che determinano seri rischi per la salute umana e l'ambiente; tali composti possono mescolarsi ad altri idrocarburi, già presenti come fondo naturale, provenienti da fonti biogeniche quali piante, animali e batteri. Questi ultimi sono innocui e vengono generati da processi biologici, in molti casi con una prevalenza dei composti a numero dispari di atomi di carbonio su quelli pari. Un caso rilevante è rappresentato dagli *n*-alcani provenienti da sorgenti vegetali come le foglie (Vecchiato *et al.*, 2017; Rizzo *et al.*, 2021). La materia organica può quindi contenere naturalmente degli idrocarburi; è dunque importante distinguerne l'origine, petrogenica o biogenica, in modo da discriminare la potenziale contaminazione.

Questo lavoro di tesi si propone di studiare il contenuto di idrocarburi e di *n*-alcani negli ammendanti organici e nelle matrici che li andranno a costituire, ossia campioni provenienti dalla filiera della digestione anaerobica e del compostaggio.

Nell'introduzione (capitolo 1) viene presentato il concetto di economia circolare e l'azienda da cui proviene gran parte dei campioni (Società Estense Servizi Ambientali, S.E.S.A.) (paragrafi 1 e 2); il paragrafo 3 descrive brevemente i processi di digestione anaerobica e di compostaggio e le relative matrici in gioco, viene poi posta l'attenzione sugli idrocarburi e in particolare su quelli biogenici più studiati, gli *n*-alcani di origine vegetale e i relativi indici CPI (*Carbon Preference Index*). Segue un *focus* sul destino di queste molecole nella matrice ambientale suolo (Thomas *et al.*, 2021) (paragrafo 4).

Nel capitolo 2 viene formalizzato lo scopo di questo lavoro di tesi, nel successivo capitolo 3 vengono presentati il campionamento, la strumentazione e i metodi analitici impiegati per le analisi effettuate, tra cui gli idrocarburi totali e *n*-alcani nella frazione C₁₀-C₄₀.

La presentazione e la discussione dei risultati si snodano nell'intero capitolo 4, in cui viene verificata la conformità dei campioni analizzati al Regolamento Europeo n. 1009/2019 "Fertilizzanti"; segue il confronto del contenuto di idrocarburi tra i campioni di digestato (da diverse alimentazioni dei digestori) e poi quello tra i campioni dell'intera filiera (dalla matrice d'ingresso FORSU al prodotto finale compost). Sui campioni dell'intera filiera sono stati calcolati alcuni indici diagnostici, basati sugli *n*-alcani, per identificare l'origine degli idrocarburi presenti.

Infine, vengono riportate le conclusioni di questo lavoro (capitolo 5): i risultati ottenuti hanno permesso di formulare ipotesi sull'origine degli idrocarburi presenti nei campioni.

1 INTRODUZIONE

1.1 L'economia circolare

L'economia circolare può essere definita come un modello di economia in cui gli *input* di risorse e gli *output* di rifiuti, emissioni ed energia sono minimizzati dal rallentamento e dalla limitazione dei cicli di materia e di energia; questo può essere realizzato soprattutto attraverso il riuso e il riciclo di prodotti e risorse (Geissdoerfer *et al.*, 2017).

Da diverso tempo l'Unione Europea è impegnata nell'implementazione di questo modello economico e nel processo della sostenibilità, stilando piani e norme sull'argomento. Nel marzo 2020 la Commissione Europea ha proposto un nuovo piano d'azione per l'economia circolare incentrato sulla prevenzione dei rifiuti e sulla loro gestione ottimale, fissando l'obiettivo del riciclo del 65 % dei rifiuti solidi urbani entro il 2030 (Fernández-González *et al.*, 2020). In quest'ottica la digestione anaerobica e il compostaggio delle matrici organiche stanno assumendo un ruolo sempre più importante; si tratta di processi che impiegano sottoprodotti e rifiuti provenienti dal settore agricolo e dall'industria alimentare per la produzione di biogas (quindi energia) e l'ottenimento di ammendanti organici quali il digestato e il compost.

A livello europeo vi sono più di 18000 installazioni per la produzione di biogas con una crescita importante e dinamica soprattutto per quanto riguarda il biometano. Tuttavia, in questo settore vi è ancora un ampio potenziale inespresso (*European Biogas Association*).

1.2 La società S.E.S.A. (Società Estense Servizi Ambientali)

La Società Estense Servizi Ambientali (S.E.S.A.) è una società a capitale misto e il comune di Este ne detiene la quota maggioritaria, la sua attività si concentra prevalentemente nel bacino della Bassa Padovana, al servizio di circa 52 comuni del territorio.

La società S.E.S.A. si occupa della gestione dei rifiuti attraverso un sistema integrato che considera il rifiuto nelle fasi di produzione, raccolta, trattamento e recupero. La raccolta differenziata, effettuata “porta a porta”, consente di ridurre notevolmente la quantità di rifiuti non recuperabili che finiscono in discarica.

I rifiuti differenziati vengono conferiti nell’impianto di trattamento situato ad Este, in cui vengono processate la frazione organica proveniente dalla raccolta differenziata (FORSU) e la frazione verde (verde e ramaglie). I numerosi processi svolti nell’impianto di compostaggio e biodigestione sopracitato, riportati in **Figura 2**, permettono di ottenere principalmente energia elettrica, biometano, biossido di carbonio e compost.

L’impegno societario di S.E.S.A. è quindi proiettato verso un recupero sempre più virtuoso dei rifiuti, basato sui principi dell’economia circolare (www.sesaeste.it).



Figura 1 - Impianto di S.E.S.A., Este (PD)

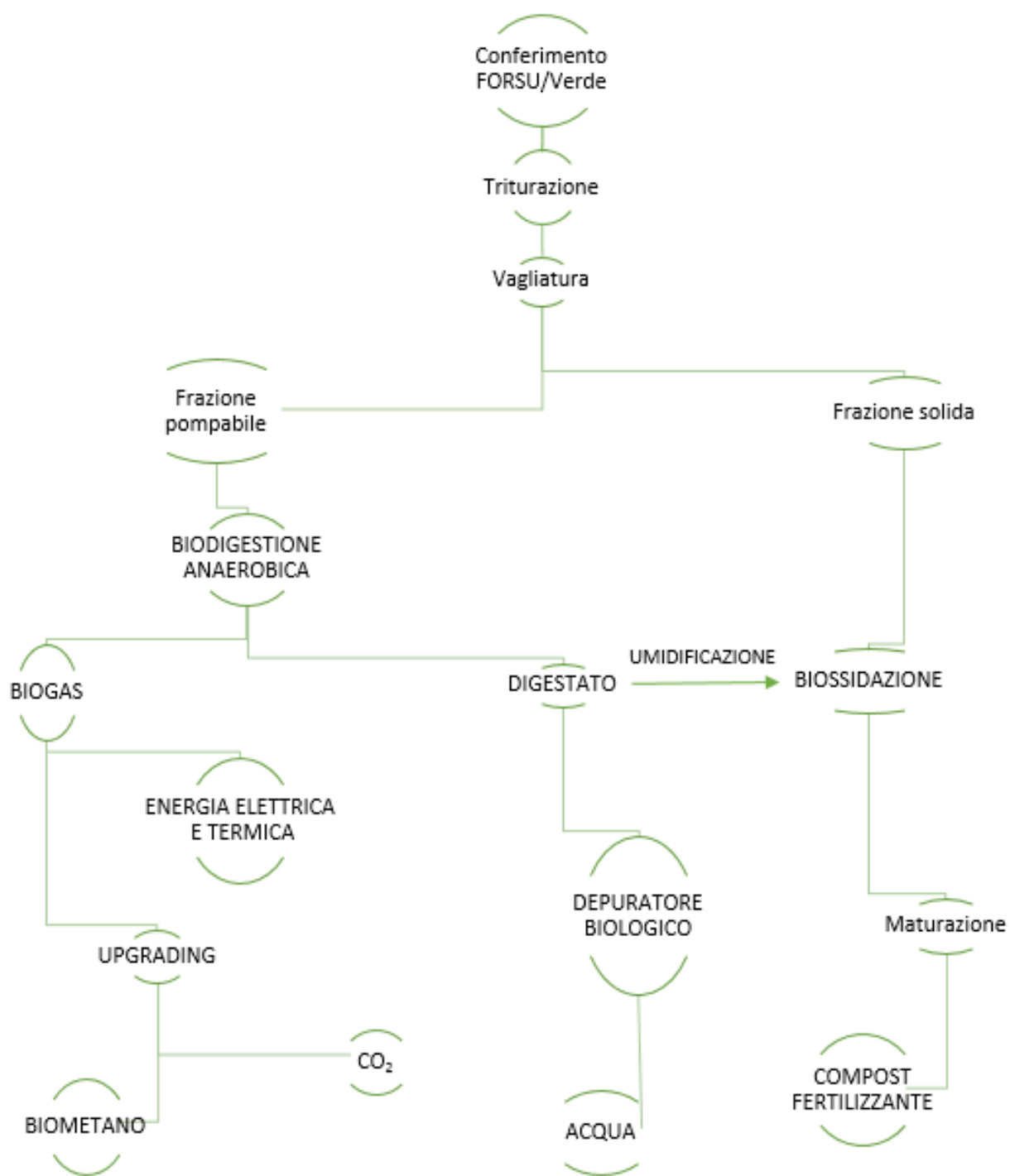


Figura 2 - Schema riassuntivo dei processi condotti nell'impianto di S.E.S.A. e delle matrici in gioco

1.3 La digestione anaerobica e il compostaggio

1.3.1 Pretrattamenti della FORSU

La frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) è costituita principalmente da materiale organico putrescibile ad alto tasso di umidità riconducibile a residui alimentari (scarti da cucina); la sua raccolta, svolta da S.E.S.A., avviene presso il domicilio di utenze domestiche e di grandi utenze selezionate (mense, mercati ortofrutticoli, ecc.).

Il contenuto di sostanza secca della FORSU può essere molto variabile in base alla stagionalità della raccolta e al peso relativo delle varie componenti, ad esempio quella mercatale è caratterizzata dall'elevata presenza di scarti vegetali ad alto contenuto d'acqua. La FORSU, dopo la raccolta e il passaggio in siti di trasferimento, viene conferita nell'impianto di Este dove subisce una serie di pretrattamenti necessari per renderla idonea all'uso nell'impianto stesso.



Figura 3 - Cumulo di FORSU raccolta in attesa dei pretrattamenti in impianto

I pretrattamenti sono finalizzati ad eliminare ulteriormente la frazione di solidi inorganici inerti (es. plastiche e metalli, ma anche i sacchetti) e di frammentare la componente organica (Cheah *et al.*, 2019). Nell'impianto di S.E.S.A. in seguito a processi di triturazione e vagliatura e dell'aggiunta di acqua, si ottiene la FORSU pompabile, una matrice prettamente liquida ma dalla consistenza densa, che rappresenta il substrato impiegato nel processo di digestione anaerobica.

1.3.2. Digestione anaerobica (DA)

Negli anni la digestione anaerobica si è ampiamente sviluppata grazie alla capacità di congiungere il recupero di materia con il recupero di energia (Brändli *et al.*, 2007); in Europa costituisce una delle tecnologie più vantaggiose a livello economico e ambientale per il trattamento e la gestione di numerosi substrati organici tra cui la FORSU.

La digestione anaerobica (DA) è un processo biologico che avviene in condizioni anaerobiche controllate all'interno di grandi contenitori (i digestori) dove, grazie all'impiego di microrganismi particolari, una parte della componente organica putrescibile (che compone la FORSU) viene convertita in una miscela gassosa detta biogas, composta da:

- ✓ metano;
- ✓ biossido di carbonio;
- ✓ ammoniaca;
- ✓ altri elementi di scarto.

(Munarin, 2019, Tesi)



Figura 4 - Digestori anaerobici dell'impianto di S.E.S.A., Este (PD)

Questo processo comporta grandi modificazioni del substrato d'ingresso impiegato: vi è una grande riduzione del contenuto di materia organica (oltre il 60 %) in termini di solidi volatili, COD e BOD₅ si riducono a quasi la metà della concentrazione iniziale (Schievano *et al.*, 2009).

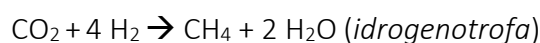
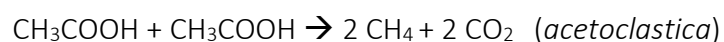
I microrganismi coinvolti nel processo di DA, posti in condizioni di anaerobiosi, instaurano una complessa serie di reazioni biochimiche degradando e processando il materiale organico introdotto nei digestori, in cui il prodotto del metabolismo di una classe di microrganismi funge da substrato di partenza per un'ulteriore classe microbica (Giuliano, 2013, Tesi).

Tale serie di reazioni ha il duplice fine di ricavare l'energia necessaria per il metabolismo batterico (*catabolismo*) sotto forma di energia chimica di ossidazione e, in misura minore, per la sintesi di nuove cellule (*anabolismo*) (Cecchi *et al.*, 2005).

Il processo di digestione anaerobica coinvolge in particolare batteri fermentanti e metanigeni, ed è suddivisibile in quattro sotto-processi: *idrolisi*, *acidogenesi*, *acetogenesi* e infine *metanogenesi*.

Nell'*idrolisi* avviene la scomposizione del materiale organico complesso in unità più semplici: proteine, grassi e carboidrati vengono trasformati rispettivamente in amminoacidi, acidi grassi a catena lunga e monosaccaridi in forma solubile (cioè materiali idrolizzati). Questi ultimi vengono poi convertiti in una miscela di acidi grassi volatili (VFA, *volatile fatty acids*) a catena corta (*acidogenesi*), degradata poi a biossido di carbonio, idrogeno e acido acetico (CH₃COOH) (*acetogenesi*). Questi due sotto-processi sono identificabili come fase *fermentativa* (Cavallo *et al.*, 2018).

L'ultimo sotto-processo genera infine metano (*metanogenesi*), seguendo due vie principali:



Il metano è l'unico composto non reattivo generato nell'intero processo di digestione anaerobica e può essere pertanto considerato come il suo prodotto finale.

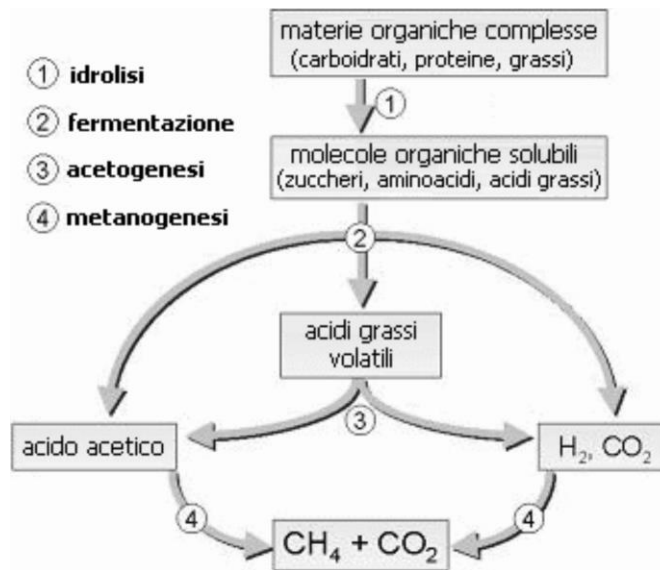


Figura 5 - Schema semplificato delle fasi del processo di digestione anaerobica (Giuliano, 2013, Tesi).

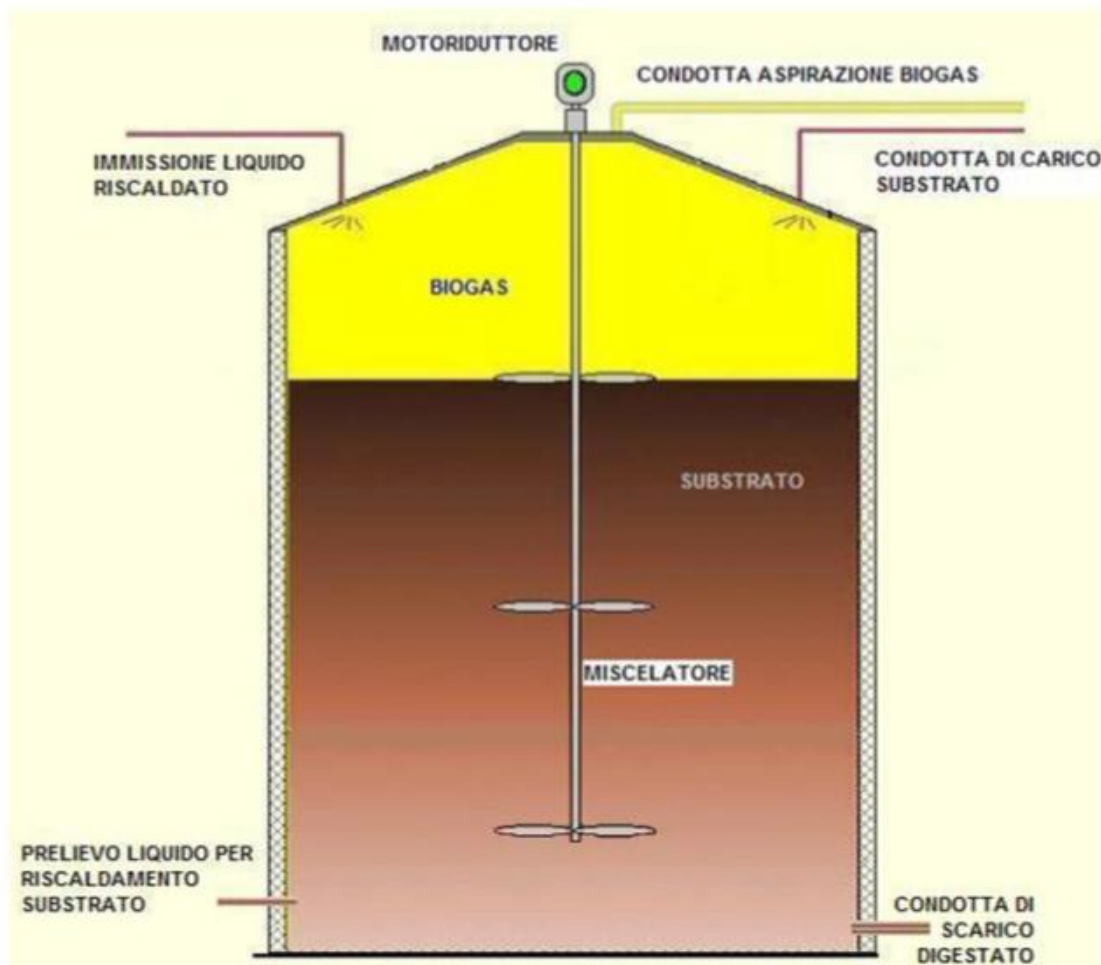


Figura 6 - Schema interno di un digestore anaerobico con indicazione delle tipologie di input e output di materiale (S.E.S.A)

L'azoto nella digestione anaerobica

Nel processo di digestione anaerobica il contenuto di elementi nutrienti come l'azoto e il fosforo tende a non essere influenzato. Tuttavia, i composti organici azotati contenuti nel materiale organico sono mineralizzati ad ammoniaca (NH_3) e ammonio (NH_4^+); una parte di quest'ultimo viene impiegata dai microrganismi presenti nel digestore per il loro metabolismo, la conseguente presenza di azoto in forme organiche e inorganiche suggerisce l'importanza della determinazione di questo elemento come TKN (*Total Kjeldahl Nitrogen*) (Möller and Müller, 2012).

1.3.3 I prodotti della digestione anaerobica

Dopo un determinato tempo di residenza all'interno del digestore, dal processamento del substrato organico d'alimentazione si ottengono come prodotti il biogas e il digestato.

Il biogas può essere processato con la tecnologia dell'*upgrading* in modo da separare il biossido di carbonio (impiegabile come gas tecnico o per uso alimentare) dal biometano. Il biogas, nell'impianto di S.E.S.A., viene utilizzato per alimentare dei cogeneratori (motori collegati a generatori elettrici) ottenendo sia energia elettrica che energia termica, in parte impiegate per l'autosostentamento dell'impianto, ad esempio nella caldaia di supporto dei digestori.

Il digestato è un residuo, semisolido o liquido, di materiale organico stabilizzato. Nell'impianto di S.E.S.A. esso viene separato ottenendo digestato solido (avviato al processo al compostaggio) e digestato liquido (convogliato nell'impianto di depurazione dei reflui). Il digestato liquido può anche essere utilizzato come fertilizzante grazie alla sua buona disponibilità di azoto, mentre il digestato solido possiede delle caratteristiche di stabilità comparabili a quelle del compost e può essere considerato un buon ammendante (Schievano *et al.*, 2009).

1.3.4 Compostaggio

Il compostaggio è un processo biologico che avviene in condizioni aerobiche, condotto su scala industriale, che riproduce in condizioni controllate processi naturali di stabilizzazione della sostanza organica (vegetale e animale) a seguito di processi di decomposizione e trasformazione operate da microrganismi aerobi come batteri e funghi.

Questi ultimi degradano il substrato organico di partenza producendo biossido di carbonio, acqua, calore e compost, in maniera più o meno spinta nelle fasi di biossidazione e di maturazione (Gioanas, 2017, Tesi). Nel processo di compostaggio si ha la produzione di materiali più stabili (ricchi di composti umici) e lo sviluppo di calore garantisce una certa disinfezione (Rossi, 2019).

I materiali idonei ad essere compostati rientrano nelle seguenti categorie:

- ✓ frazioni organiche provenienti da utenze domestiche (FORSU);
- ✓ scarti vegetali;
- ✓ deiezioni zootecniche;
- ✓ fanghi di depurazione urbani e agroalimentari;
- ✓ digestati.



Figura 7 - Scarico di materiale vegetale proveniente da sfalci e potature (frazione verde)

L' idoneità di un certo materiale al compostaggio viene valutata attraverso alcuni parametri come il contenuto di sostanza organica, l'umidità e il rapporto carbonio/azoto (C/N); riguardo quest'ultimo i materiali di origine vegetale (scarti ligno-cellulosici) sono caratterizzati da valori piuttosto contenuti, mentre gli scarti agroalimentari hanno valori più elevati. Un buon rapporto C/N iniziale è di 30:1, da qui la necessità di miscelare tra loro aliquote di materiali differenti, che a fine processo andrà a stabilizzarsi intorno a 15:1.

Nell'impianto di S.E.S.A. il digestato solido viene miscelato alla frazione verde (triturata e sminuzzata) proveniente dalla raccolta differenziata in rapporto 7:3; la miscela ottenuta possiede le caratteristiche ideali per subire il processo di compostaggio.

Dopo la fase di bioossidazione e una fase di maturazione adeguata (della durata di alcuni mesi) il compost, giunto a piena maturazione, viene raffinato attraverso una vagliatura finale; essa viene condotta per rimuovere eventuali impurità e frammentare il materiale per ottenere la pezzatura desiderata. Il compost così ottenuto possiede qualità fertilizzanti e ammendanti superiori a quelle del digestato: ciò costituisce una valida ragione per integrare i processi di digestione anaerobica e di compostaggio.



Figura 8 - Deposito dove avviene la raffinazione finale del compost nell'impianto di S.E.S.A.

1.4 Regolamento Europeo n. 1009/2019 “Fertilizzanti”

La maggior parte del compost e del digestato, inclusa la sua frazione liquida, è applicato ai terreni agricoli o usato in orticoltura (Brändli *et al.*, 2007). L'impiego di queste matrici organiche stabilizzate permette di apportare nutrienti assimilabili dalle colture e comporta effetti positivi sulle proprietà biologiche, fisiche e chimiche del suolo. Si tratta quindi di una vera e propria fertilizzazione, in grado di migliorare le rese di produzione agricola (Seppälä *et al.*, 2013; Cecchi *et al.*, 2015).

Il Regolamento Europeo n. 1009/2009 stabilisce delle norme per la messa a disposizione sul mercato di prodotti fertilizzanti dell'Unione Europea, disciplinando l'uso di materiali come il compost e il digestato.



Figura 9 - Porzione di compost

Si riporta la definizione di «prodotto fertilizzante» contenuta: “Una sostanza, una miscela, un microrganismo o qualsiasi altro materiale, applicato o che si intende applicare alle piante o alla loro rizosfera oppure ai funghi o alla loro micosfera, o destinato a costituire la rizosfera o la micosfera, da solo o in associazione ad un altro materiale, allo scopo di fornire nutrienti alle piante o ai funghi o di migliorarne l’efficienza nutrizionale”.

All'interno del regolamento il termine "fertilizzante" comprende varie categorie di prodotto (PFC), tra cui "concime organico" e "ammendante organico"; ciascun prodotto fertilizzante che rientra nelle categorie suddette deve essere composto solo da "materiali costituenti" che rispettino le indicazioni contenute nell'allegato I del regolamento (categorie di materiali costituenti, CMC). Tra i "materiali costituenti" si ricordano le categorie "compost" e "digestato diverso da quello di colture fresche" che sono rilevanti per i campioni considerati in questo lavoro di tesi.

Vengono riportati i fattori di conversione indicati nel regolamento, che sono stati impiegati per la corretta espressione dei tenori di nutrienti per le categorie di prodotto (PCF):

$$\text{Fosforo} = \text{anidride fosforica (P}_2\text{O}_5) * 0,436$$

$$\text{Potassio} = \text{ossido di potassio (K}_2\text{O)} * 0,830$$

$$C_{\text{organico}} = \text{sostanza organica} * 0,56$$

1.4.1 Categoria "concime organico"

Un "concime organico" è un prodotto fertilizzante dell'UE con la funzione di fornire nutrienti alle piante o ai funghi, esso deve contenere carbonio organico (C_{org}) e nutrienti di sola origine biologica ed almeno uno dei seguenti nutrienti principali: azoto (N), anidride fosforica (P_2O_5) o ossido di potassio (K_2O).

Se contiene un solo nutriente principale dichiarato, il suo tenore deve essere almeno:

- ✓ il 2,5 % in massa di azoto (N) totale;
- ✓ il 2 % in massa di anidride fosforica (P_2O_5) totale;
- ✓ il 2 % in massa di ossido di potassio (K_2O) totale.

Se invece contiene più di un nutriente principale dichiarato, il loro tenore deve essere almeno:

- ✓ l'1 % in massa di azoto (N) totale;
- ✓ l'1 % in massa di anidride fosforica (P_2O_5) totale;
- ✓ l'1 % in massa di ossido di potassio (K_2O) totale.

La somma dei tenori di tali nutrienti deve essere almeno il 4 % in massa mentre il tenore di carbonio organico (C_{org}) deve essere almeno il 15 % in massa.

I valori limite per altri parametri analitici sono stati riportati nella sottostante **Tabella 1**, in cui sono stati riuniti a quelli relativi alla categoria “ammendante organico”.

1.4.2 Categoria “ammendante organico”

La definizione di ammendante è la seguente: “Un prodotto fertilizzante dell’UE con la funzione di mantenere, migliorare o proteggere le proprietà fisiche o chimiche, la struttura o l’attività biologica del suolo a cui è aggiunto”.

Un ammendante organico deve essere composto da materiali per il 95 % di origine esclusivamente biologica, contenere almeno il 20 % di materia secca e il tenore di carbonio organico (C_{org}) deve essere almeno il 7,5 % in massa.

In seguito, nel **paragrafo 4.1**, verrà verificata la conformità dei campioni presi in esami in questo lavoro alle due categorie di prodotto sopracitate.

Tabella 1 - Valori limite per vari parametri analitici per garantire la conformità a due categorie del regolamento n. 1009/2019 “Fertilizzanti”

| | Concime organico | Ammendante organico |
|-----------------------|--|---------------------|
| Sostanza | Valore limite in mg kg ⁻¹ di sostanza secca | |
| Cadmio | 1,5 | 2 |
| Cromo ^(VI) | 2 | 2 |
| Mercurio | 1 | 1 |
| Nichel | 50 | 50 |
| Piombo | 120 | 120 |
| Arsenico inorganico | 40 | 40 |
| Rame | 300 | 300 |
| Zinco | 800 | 800 |

1.5 Idrocarburi

Gli idrocarburi sono dei composti organici, formati da soli atomi di carbonio e idrogeno. Si suddividono in gassosi, liquidi e solidi a seconda delle condizioni di temperatura e pressione.

In base al tipo di legame presente si dividono in:

- ✓ Saturi, in cui ciascuno atomo di carbonio è legato al numero massimo di atomi di idrogeno e sono caratterizzati da soli legami singoli (alcani);
- ✓ Insaturi, che contengono legami carbonio-carbonio doppi o tripli oppure degli anelli benzenici (alcheni, alchini e areni).

In generale le loro varie proprietà dipendono dalla struttura molecolare e da quella tridimensionale, la geometria delle molecole di idrocarburi (dette anche catene) può essere lineare, ramificata e ciclica; i punti di liquefazione e di ebollizione sono correlati alla polarità delle molecole e al loro peso molecolare (PM).

Gli idrocarburi sono alla base del mondo economico attuale e la loro importanza abbraccia l'industria, la tecnologia ma soprattutto il settore dell'energia e dei trasporti; essi infatti costituiscono la materia prima di base dell'industria petrolchimica che li trasforma, tra gli altri prodotti, in carburanti come le benzine e il gasolio (Speight, 2011; Brown and Poon, 2014).

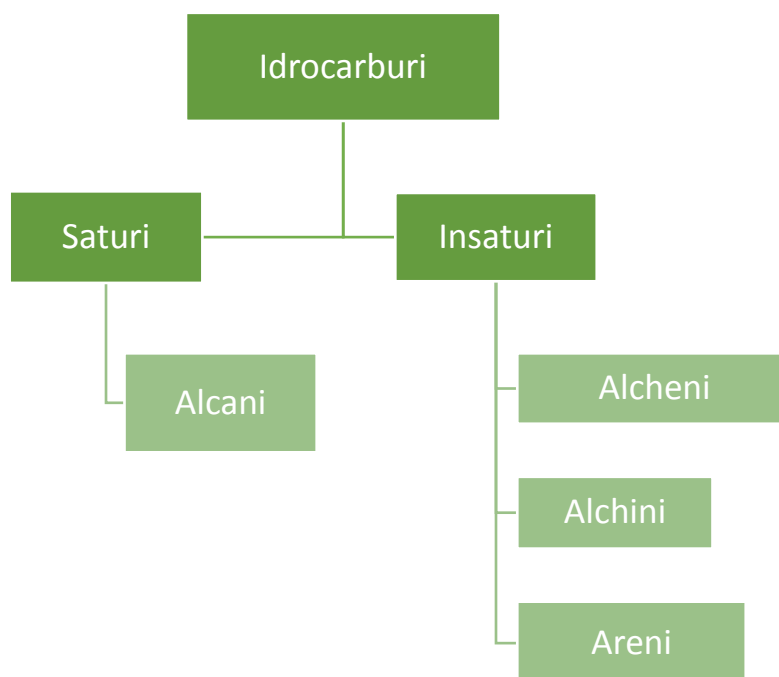


Figura 10 - Suddivisione degli idrocarburi

1.5.1 Idrocarburi petrogenici

Nonostante la loro importanza per l'industria, gli idrocarburi petrogenici rappresentano una delle principali fonti di inquinamento antropico: eventi accidentali, come perdite da serbatoi sotterranei di combustibili, possono causare contaminazioni nei suoli che possono richiedere azioni di bonifica.

Questi composti costituiscono inoltre un rischio per la salute umana, per molti di loro (come i "BTEX" cioè benzene, toluene, etil-benzene e xylene oppure l'*n*-esano) è nota la tossicità e i relativi effetti nocivi sia acuti che cronici.

Gli idrocarburi petrogenici vengono ricavati essenzialmente dai combustibili fossili (come il petrolio greggio e il gas naturale). Il termine naftogenesi riassume l'insieme di fenomeni che conducono alla formazione di giacimenti di idrocarburi.

Il precursore di questi composti è il materiale organico derivato da organismi viventi che, dopo essere stato sottratto a processi di degradazione aerobica e accumulatosi, subisce processi diagenetici di bassa temperatura (100-150 °C) e viene lentamente trasformato, attraverso reazioni chimiche di "maturazione termica", in composti liquidi e gassosi di idrogeno e carbonio. I tempi di formazione sono nell'ordine di diversi milioni di anni (scala geologica) rendendo gli idrocarburi petrogenici delle risorse non rinnovabili (Berkowitz, 2004; Speight, 2011).

1.5.2 Idrocarburi biogenici vegetali

Le piante superiori sono delle importanti sorgenti biologiche di idrocarburi in quanto sintetizzano *n*-alcani a catena lunga; questi composti sono presenti soprattutto nelle foglie come frazioni delle cere che coprono lo strato più esterno della cuticola fogliare (dette quindi epicuticulari) contribuendo alle proprietà idrofobiche e di protezione della foglia, la composizione di queste cere è una miscela complessa di idrocarburi (C₂₅-C₃₅) che varia in base alle condizioni ambientali e alla specie vegetale considerata (Pasqua *et al.*, 2011; Bush *et al.*, 2013).

Le angiosperme producono tra i 100-1000 mg kg⁻¹ di *n*-alcani a catena lunga su materia secca fogliare mentre nelle gimnosperme la produzione è più contenuta (inferiore di un ordine di grandezza); nelle piante erbacee e nelle angiosperme legnose gli *n*-alcani dominanti sono *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁, in particolare i siti di prateria o erbosi sono caratterizzati dal *n*-C₃₁, mentre i siti con alberi decidui o cespugli mostrano un'elevata abbondanza di *n*-C₂₉ (Vecchiato *et al.*, 2017; Bliedtner *et al.*, 2018). In alcune piante erbacee da foraggio della flora italiana si raggiungono valori intorno ai 500 mg kg⁻¹ dei soli *n*-alcani dell'intervallo C₂₇-C₃₅, con una percentuale di catene dispari di oltre il 95 % (Bovolenta *et al.*, 1994). Anche le alghe producono *n*-alcani ma a catena più corta (inferiori a C₁₇).

Gli *n*-alcani di origine vegetale sono caratterizzati da una forte predominanza di catene a numero dispari di carbonio ("catene dispari", "C-dispari") rispetto a catene a numero pari ("catene pari", "C-pari"). Gli *n*-alcani di origine petrogenica sono invece contraddistinti da un rapporto paritetico tra catene "C-dispari" e catene "C-pari" di atomi di carbonio (Rizzo *et al.*, 2021), questa differenza è piuttosto importante per comprendere la possibile origine dei composti, come si vedrà in seguito.

La classe dei composti degli *n*-alcani è caratterizzata da un'elevata stabilità chimica e da una resistenza alla degradazione, questo ne permette la conservazione su scale temporali estremamente lunghe, millenni nei sedimenti e fino a milioni di anni nei *record* fossili (Bush *et al.*, 2013; Bliedtner *et al.*, 2018). Gli *n*-alcani provenienti da cere vegetali sono tra gli idrocarburi biogenici più diffusi nei sedimenti, nel suolo invece si ritrovano maggiormente quelli provenienti da torba, tessuti vegetali e letame animale (Dahl *et al.*, 2018); la presenza nelle deiezioni degli animali da pascolo è da ricondurre al fatto che questi composti, assunti attraverso la dieta, possono conservarsi nei processi digestivi. Ciò ne permette l'impiego come marcatori biologici per ricostruire la composizione dell'apporto dietetico di questi animali (Malossini *et al.*, 1996).

Questi composti possono tuttavia essere degradati in particolari condizioni: nel lavoro di T. Siddique (Siddique *et al.*, 2011), relativo alle pozze di scarto del trattamento delle sabbie bituminose, è stata evidenziata una produzione di metano correlata alla diminuzione di *n*-alcani (specie nell'intervallo C₉-C₃₁); lo studio di Z. Huang (Huang *et al.*, 2021) prevedeva invece l'inoculo di microrganismi per un trattamento anaerobico delle acque di produzione petrolifere, che ha condotto anch'esso alla produzione di metano e a una riduzione del 90 % del COD (richiesta chimica d'ossigeno) contenuto.

Le diminuzioni delle concentrazioni di idrocarburi riportate in questi due lavori sono da imputare a comunità microbiche in grado di utilizzare, nei loro processi metabolici in condizioni anaerobiche, questi composti producendo gas metano; non è quindi da escludere che ciò possa verificarsi anche nei digestori anaerobici.

Inoltre, nel lavoro di M. Kolukirik (Kolukirik *et al.*, 2011), relativo ai sedimenti marini, è emersa una sorta di gerarchia di biodegradazione in cui gli idrocarburi a catena corta e a catena lineare (*n*-alcani) sono degradati più rapidamente di quelli a catena lunga e di quelli ramificati, ciclici e aromatici.

1.5.3 Indici per la caratterizzazione degli *n*-alcani: CPI e OEP

Negli anni sono stati sviluppati diversi indici, tra cui il *Carbon Preference Index* (CPI) e l'*odd-over-even-predominance* (OEP), a supporto della caratterizzazione degli *n*-alcani.

Il CPI considera il rapporto tra le concentrazioni di idrocarburi lineari a numero dispari di atomi carbonio e quelle a numero pari, in particolare nell'intervallo di *n*-alcani (C₂₁-C₃₅).

Gli idrocarburi biogenici, come già visto, hanno una predominanza di molecole "C dispari" le quali, con i processi di mineralizzazione della materia organica che conduce ai prodotti petroliferi, tendono via via a portarsi a uguale concentrazione con le molecole "C pari"; più il rapporto tra le catene tende a 1 più il prodotto petrolifero viene giudicato "maturo" nella propria evoluzione (Rizzo *et al.*, 2021).

Il CPI è quindi in grado di discriminare i composti biologicamente sintetizzati tenendo conto delle somme delle concentrazioni degli *n*-alcani omologhi "C dispari" e "C pari" in un certo *range* di numero di atomi di carbonio. La formula per il calcolo del CPI complessivo è la seguente:

$$\text{Overall CPI}_{15-35} = \left(\frac{\sum \text{Odds } C_{15-33} + \sum \text{Odds } C_{17-35}}{2(\sum \text{Evens } C_{16-34})} \right)$$

Tuttavia, la formula utilizzata in questo lavoro considera l'intervallo di composti a numero di atomi di carbonio tra il 25 e il 35 (più caratteristico degli *input* vegetali):

$$CPI_{25-33} = \frac{1}{2} \left[\frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34}} \right]$$

Il valore medio di CPI nelle foglie della maggior parte delle piante superiori è intorno a 10, con variazioni piuttosto ampie, mentre valori inferiori all'unità sono tipici di *input* petrogenici. Nel lavoro di M. Vecchiato (Vecchiato *et al.*, 2017) dei campioni provenienti da suoli "di controllo" sono stati contaminati con gasolio ed olio minerale e successivamente hanno evidenziato degli estratti idrocarburi con valori di CPI compresi tra 1 e 2. Gli idrocarburi estratti da campioni di suoli boschivi (aree non contaminate) erano caratterizzati da valori compresi tra 8 e 15, dei valori così elevati sono stati attribuiti all'ampia presenza di *n*-alcani biogenici di origine vegetale.

Un altro parametro rilevante, basato su una logica piuttosto simile, è l'*odd-over-even-predominance* (OEP) che va a calcolare e quantificare la già citata predominanza degli *n*-alcani "C dispari" su quelli "C pari". La sua formula di calcolo, che considera il *range* C₂₆-C₃₃ è la seguente:

$$OEP = \frac{(C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}$$

1.5.4 *n*-alcani nel suolo

Gli *n*-alcani provenienti dalle cere epicuticolari delle foglie possono concentrarsi nei suoli forestali o prativi, nei suoli agricoli invece la presenza di questi composti può essere dovuta a residui di coltivazione, alla fertilizzazione con deiezioni animali o da quella con digestato e compost.

Il suolo, rispetto alle piante, è caratterizzato da una maggior presenza di *n*-alcani "C pari", ciò può essere dovuto al contributo di sorgenti aggiuntive. Le radici, ad esempio, sono caratterizzate dalla presenza di *n*-alcani a catena più corta (inferiore al C₂₀) con una predominanza dei composti "C pari" su quelli "C dispari" (contraria a quella caratteristica delle foglie); la loro crescita continua, accompagnata dal rilascio di essudati, le può rendere delle importanti sorgenti di *n*-alcani specialmente negli orizzonti inferiori del suolo.

I tessuti legnosi e la corteccia contengono invece basse concentrazioni di *n*-alcani, rendendole delle sorgenti potenzialmente rilevanti nelle foreste. Altri contributi di *n*-alcani a catena corta possono derivare da biomassa batterica, fungina e algale; queste sorgenti sono però meno riconoscibili rispetto agli *input* da cere epicuticolari (Vecchiato *et al.*, 2017).

Il destino degli *n*-alcani nel suolo è piuttosto complesso, ma la *review* di C. Thomas (Thomas *et al.*, 2021) ha evidenziato:

- ✓ una riduzione della concentrazione totale degli *n*-alcani e una diminuzione dei valori di CPI e OEP al crescere della profondità del suolo;
- ✓ una degradazione preferenziale delle catene di *n*-alcani più corte e di quelle a numero dispari di atomi di carbonio.

Questi fenomeni sono stati imputati alla degradazione e al riprocessamento degli *n*-alcani da parte delle comunità microbiche del suolo, tuttavia una certa quota degli stessi può essere protetta dall'azione del microbiota grazie all'incapsulamento in macromolecole organiche più grandi o in aggregati del suolo stesso.

Nonostante nel suolo vi siano delle possibili sorgenti aggiuntive, una degradazione preferenziale e dei meccanismi di "protezione", gli *n*-alcani più abbondanti (generalmente quelli dispari a catena lunga) possono conservarsi e quindi accumularsi; questo permette di rinvenire e identificare dei composti caratteristici derivati da determinate specie vegetali, rendendo questi composti dei marcatori biologici (Thomas *et al.*, 2021).

1.5.5 *n*-alcani nel digestato e nel compost

L'apporto di *n*-alcani nei digestori per la produzione di biogas (ad esempio nelle aziende agricole) è da imputare ai substrati di alimentazione degli impianti: vi è infatti un contributo di tipo diretto dal conferimento di colture energetiche da insilato (come il mais) e di tipo indiretto da quello dal letame del bestiame. Questo si verifica perché, come già visto, il segnale degli *n*-alcani del foraggio vegetale può mantenersi anche attraverso la digestione degli animali da pascolo.

Il digestato e il compost possono quindi contenere *n*-alcani biogenici da fonti vegetali, ciò si verifica perché gli *n*-alcani possono preservarsi nel processo di digestione anaerobica e anche nel processo di compostaggio; per questo motivo, la già citata fertilizzazione dei suoli con ammendanti organici può condurre ad un incremento del loro livello di idrocarburi rispetto a quelli dove la fertilizzazione è unicamente inorganica (Vecchiato *et al.*, 2017).

Nel lavoro di R. Spaccini (Spaccini e Piccolo, 2007) sono state determinate le concentrazioni di *n*-alcani in campioni di compost a diverso tempo di maturazione. Le concentrazioni più basse sono relative ai campioni caratterizzati dal tempo di maturazione più elevato (150 giorni), ma anche dai valori più elevati dell'indice CPI (circa 5) ben distanti da valori tipici per gli idrocarburi petrogenici. Ciò può confermare la presenza di idrocarburi di origine vegetale nei campioni di compost e suggerire una loro degradazione durante il processo di compostaggio stesso.

1.5.6 Idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀ e normativa

La frazione di idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ include tutti gli *n*-alcani, cicloalcani, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), alchilbenzeni e isoalcani con punto di ebollizione compreso tra 175 °C e 525 °C. Questi composti possono essere di origine petrogenica o biogenica (animale o vegetale) ma numerosi metodi analitici non sono in grado di distinguerne l'origine e li conteggiano sommandoli; il che comporta il rischio di sovrastime di contaminazione, a causa della diffusa presenza in alcune matrici ambientali, tra cui il suolo, di idrocarburi biogenici (Rizzo *et al.*, 2021).

La legislazione italiana fissa il limite per gli idrocarburi C₁₀-C₄₀ a 50 mg kg⁻¹ di sostanza secca per le aree agricole, questo limite è contenuto nel decreto ministeriale n°46 del 1° marzo 2019 "Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152". In questo documento sono riportati i livelli di Concentrazione soglia di Contaminazione (CSC), cioè i valori limite per varie classi di analiti (Lisato, 2020, Tesi).

Il limite è stato considerato sufficientemente elevato per evitare falsi positivi di contaminazione ma non è basato sulla tossicità degli idrocarburi e non considera la loro origine. Tuttavia, la determinazione degli idrocarburi C₁₀-C₄₀ con il metodo *standard* UNI EN 14039 (uno dei più impiegati) in campioni caratterizzati da un'ampia presenza di idrocarburi biogenici, può condurre a dei falsi positivi di contaminazione.

Ciò è stato riscontrato nel lavoro di M. Vecchiato (Vecchiato *et al.*, 2017) in campioni provenienti da suoli forestali: in esso gli autori hanno effettuato un'analisi basata sull'indice CPI e sono stati in grado di attribuire la presenza di idrocarburi a fonti biogeniche da residui vegetali.

Gli autori hanno quindi fatto emergere la necessità di considerare nel limite di legge sopracitato i soli idrocarburi di origine petrogenica, integrando i protocolli analitici di determinazione con altre analisi o l'uso di strumenti come il CPI per comprendere l'origine degli idrocarburi presenti.

2 SCOPO DELLA TESI

In questo lavoro di tesi sono state caratterizzate delle matrici organiche, provenienti dalla filiera della digestione anaerobica e del compostaggio, ed è stata studiata loro conformità rispetto alla normativa di settore (Regolamento Europeo n. 1009/2019 “Fertilizzanti”).

Gli idrocarburi petrogenici sono dei contaminanti ambientali e la loro assenza in matrici come il compost viene spesso considerata, dagli addetti ai lavori, come un parametro di qualità. Tuttavia, il compost è ottenuto dalla stabilizzazione di materiale organico (vegetale e animale) e potrebbe contenere degli idrocarburi di origine biogenica (innocui); l'impiego del solo metodo UNI EN 14039 non è in grado di comprendere l'origine degli idrocarburi riscontrati e quindi può condurre a considerare queste matrici come potenzialmente contaminate.

È stata raccomandata da lavori presenti in letteratura, tra cui quello di M. Vecchiato (Vecchiato *et al.*, 2017), l'integrazione del metodo sopracitato con il calcolo di indici diagnostici, basati sullo studio della classe degli *n*-alcani, in grado di fornire maggiori informazioni sull'origine degli idrocarburi presenti.

L'obiettivo di questo lavoro è quello di studiare e confrontare il contenuto di idrocarburi nei campioni presi in esame (digestati, FORSU e compost) utilizzando alcuni indici, tra cui il CPI (*Carbon Preference Index*) e l'LMW/HMW (*Low Molecular Weight/High Molecular Weight*).

3 MATERIALI E METODI

Le fasi preliminari dell'analisi sono costituite dal campionamento e dal trattamento dei campioni. Le successive determinazioni degli analiti principali, idrocarburi totali (C₁₀-C₄₀) e *n*-alcani, hanno previsto le medesime fasi di estrazione e di purificazione. Per la loro quantificazione sono state impiegate delle tecniche analitiche basate sulla gascromatografia: gli idrocarburi totali sono stati determinati mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID), mentre gli *n*-alcani con gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS). Inoltre, a completamento della caratterizzazione dei campioni, sono state condotte le seguenti analisi: determinazione del contenuto di sostanza secca, del contenuto di sostanza organica, dell'azoto totale (TKN), del contenuto di elementi metallici e del fosforo.

Tutte le analisi sono state effettuate durante il periodo di tirocinio nel laboratorio dell'azienda S.E.S.A. (Società Estense Servizi Ambientali) situato a Monselice (PD).

3.1 Campionamento

Il campionamento è stato effettuato seguendo le indicazioni contenute nella norma tecnica "prEN 12579:2021". Una parte dei campioni è stata raccolta presso l'impianto di trattamento di Este (PD), mentre alcuni campioni di FORSU e i digestati agroindustriali e agrozootecnici provengono da altri impianti della Regione Veneto.

Tutte le azioni di campionamento devono essere svolte in un periodo di tempo sufficientemente ridotto in modo da limitare la possibilità di alterazione delle caratteristiche della matrice. Le matrici solide considerate in questo lavoro (digestato separato solido, FORSU e compost) sono state campionate, utilizzando una pala manuale, da cumuli di materiale a terra.

Viene di seguito illustrata la procedura generale per i campioni solidi:

Step 1: Identificazione della porzione da campionare (volume massimo 5000 m³)

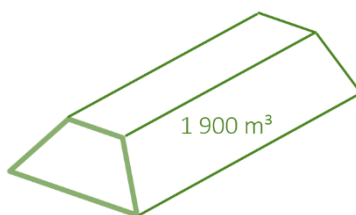


Figura 11 - Esempio di una porzione da campionare, cumulo di materiale solido di 1900 m³

Step 2: Calcolo del numero di punti di campionamento “n_{sp}” (minimo 12, massimo 30) utilizzando la formula: $n_{sp} = 0,5(\sqrt{V})$ dove sp = *sampling points*

Esempio: $n_{sp} = 0,5(\sqrt{1900})$

$$n_{sp} = 0,5(43,59)$$

$$n_{sp} = 21,79$$

$$n_{sp} = 22$$

Step 3: Distribuzione dei punti di campionamento in modo uniforme nella porzione da campionare (in **Figura 12** sono indicati in modo diverso quelli visibili e quelli interni al cumulo)

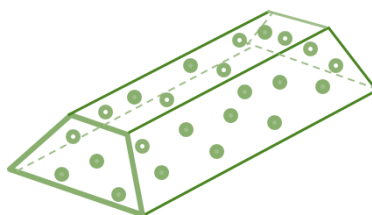


Figura 12 - Esempio di disposizione di 22 punti di campionamento nel cumulo di materiale solido

Step 4: Prelievo di un campione incrementale di almeno 0,5 litri in ciascun punto di campionamento. È necessario prelevare in profondità ignorando il materiale più vicino a 50 mm da ogni superficie

Step 5: Miscelazione dei campioni incrementali per ottenere il campione combinato

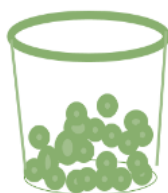


Figura 13 - Esempio di campione combinato ottenuto a partire da 22 campioni incrementali

Step 6: Se necessario provvedere alla riduzione del campione combinato in modo rappresentativo, utilizzando un apparato per la divisione dei campioni o tramite quartazione, per produrre il numero richiesto di campioni finali



Figura 14 – Esempio della produzione di tre campioni finali a partire dal campione combinato

Il campionamento delle matrici liquide (digestati separati liquidi e digestati tal quali) è stato effettuato lungo il perimetro delle vasche di raccolta (30x30 metri) raccogliendo, utilizzando un secchio, delle aliquote di materiale in dieci punti di campionamento per ognuno dei quattro lati. Il relativo campione combinato è stato composto miscelando i 40 campioni incrementali.

In seguito, tutti i campioni finali sono stati trasferiti in laboratorio, ridotti per quartazione e omogeneizzati; la loro preparazione preliminare ha previsto fasi di essiccazione e macinazione.

I 64 campioni caratterizzati in questo lavoro sono di diverse matrici organiche relative a varie fasi dei processi di digestione anaerobica e di compostaggio. I dettagli sono stati riportati di seguito nella **Tabella 2**:

Tabella 2 - Descrizione dei 64 campioni di matrici organiche caratterizzati in questo lavoro

| TIPOLOGIA CAMPIONE | NUMERO CAMPIONI | SIGLA | NOTE SULLA PROVENIENZA | PERIODO DI CAMPIONAMENTO |
|---|--|-------|--|--------------------------|
| FORSU | 10 | F | Da varie province della Regione Veneto e da siti di trasferimento di altre regioni | Febbraio 2020 |
| FORSU pompabile | 5 | FP | Impianto di S.E.S.A., riferibili alla FORSU di un paio di giorni prima | Agosto 2020 |
| Uscita digestore – digestato tal quale da FORSU | 5 | UD | Impianto di S.E.S.A., riferibili alla FORSU del mese precedente | Agosto 2020 |
| Digestato da FORSU – frazione solida separata | 5 | DF | Impianto di S.E.S.A., riferibili alla FORSU del mese precedente | Agosto 2020 |
| Compost | 11 | C | Impianto di S.E.S.A., riferibili alla FORSU e al materiale vegetale di circa 4 mesi prima (primavera 2020) | Settembre 2020 |
| Digestati agroindustriali | 11 di cui: 4 tal quali 4 frazione separata solida 3 frazione separata liquida | DAI | Altri impianti della Regione Veneto | Febbraio 2020 |
| Digestati agrozootecnici | 17 di cui: 6 tal quali 5 frazione separata solida 6 frazione separata liquida | DAZ | Altri impianti della Regione Veneto | Febbraio 2020 |

L'alimentazione "agroindustriale" dei digestori anaerobici comprende substrati organici quali i residui dell'industria agroalimentare e sottoprodotti di origine animale mentre quella "agrozootecnica" comprende le deiezioni zootecniche e le biomasse da colture dedicate (come il mais). I 28 campioni di digestato originati da queste due alimentazioni sono stati considerati, come si vedrà in seguito, per confrontarli ai 10 digestati da FORSU.

È importante ricordare che tutti gli altri campioni, riconducibili alla matrice FORSU, derivano da substrati d'alimentazione FORSU differenti, sia a causa della durata dei processi di digestione anaerobica e di compostaggio (es. tempo di residenza nei digestori) sia alla diversa data di raccolta. Per questi motivi non è stato possibile effettuare dei confronti puntuali tra le varie fasi dei processi o delle analisi mirate all'evoluzione dei composti, ma solo di trarre delle considerazioni generali.

Tuttavia, i numerosi campioni considerati sono stati raccolti in modo rappresentativo e sono di diversa tipologia, dal materiale organico putrescibile a quello stabilizzato. Questo ha permesso di "fotografare" la situazione dell'impianto di S.E.S.A. in un determinato periodo di tempo (e la relativa variabilità dovuta al diverso substrato organico di partenza). Per ottenere una visione d'insieme più ampia i campionamenti andrebbero ripetuti ad intervalli temporali regolari.

3.2 Strumentazione e tecniche

3.2.1 Mulino a rotore

È uno strumento che permette di macinare un'ampia varietà di materiali solidi tra cui FORSU, digestati e compost. In questo lavoro i campioni sono stati processati, previa essiccazione a 40 °C, per ottenere delle matrici fini ed omogenee per le successive fasi analitiche.

Nel mulino la macinazione avviene per impatto e taglio tra il rotore e il setaccio impiegato. Il materiale, attraverso una tramoggia, entra nel rotore. Qui, grazie all'accelerazione centrifuga, impatta contro la dentatura, (che ruota a grande velocità) frantumandolo; esso viene poi finemente macinato nel passaggio attraverso il setaccio interno e raccolto infine in un contenitore circolare.



Figura 15: A) Mulino a rotore RETSCH ZM 200 B) Campione di digestato macinato

3.2.2 Gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID)

Questa tecnica viene impiegata prevalentemente per l'analisi di composti organici a basso peso molecolare. Gli analiti, separati nella colonna gascromatografica, all'uscita vengono bruciati in una microfiamma aria/idrogeno.

I vapori combustibili vengono caricati elettronicamente producendo degli ioni che vengono raccolti sulla superficie del rivelatore FID (a ionizzazione di fiamma); in questo modo viene prodotta una corrente (proporzionale alla quantità di ioni presenti) che, amplificata, rappresenta il segnale del rivelatore stesso (Borsoi, 2015, Tesi).

In questo lavoro per la determinazione del contenuto degli idrocarburi totali (C₁₀-C₄₀) è stato impiegato uno strumento della *Thermo Scientific* (modello *Trace 1300*), equipaggiato con una colonna selettiva per oli minerali di 15 m (0.32 mm I.D., *film* interno 0.1 µm; *Agilent Technologies*).

3.2.3 Gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS)

È una tecnica analitica in cui il gascromatografo (GC) separa i composti presenti nel campione e una *transfer line* ne convoglia le molecole nello spettrometro di massa (MS). Al suo interno un fascio di elettroni, prodotto da una sorgente ad impatto elettronico, ionizza le molecole che immediatamente collassano e si frammentano. Successivamente c'è un analizzatore di ioni, come il quadrupolo, in grado di rilevare i frammenti positivi contraddistinti da un determinato rapporto massa su carica (m/q) (Martino, 2015, Tesi).

In questo lavoro la determinazione degli *n*-alcani è stata effettuata con un gascromatografo (*Agilent Technologies*, modello 7890A) equipaggiato con colonna *HP- 5MS* della lunghezza di 60 m, diametro interno 0.25 mm e spessore 0.25 µm (*Agilent Technologies*), accoppiato ad uno spettrometro di massa (*Agilent Technologies*, modello 5975C) operante in modalità SIM (*Selected Ion Monitoring*).

3.3 Quantificazione e uso di *standard*

Per determinare la concentrazione degli analiti e stimarne l'errore associato è necessario impiegare delle curve di calibrazione, esse vengono costruite utilizzando delle soluzioni a concentrazione nota realizzate a loro volta con degli *standard*.

3.3.1 Idrocarburi totali C₁₀-C₄₀

Per la quantificazione di questi composti è stata effettuata una calibrazione esterna con delle soluzioni *standard*. Nella soluzione di riferimento RTW (*Retention Time Window*) è stata sciolta una miscela di due differenti tipologie di oli minerali *standard*, *Diesel Fuel (type A) /Lubricating Oil (type B)* in rapporto 1:1 (*RGO-730-1 ULTRA Scientific Italia*) in modo da ottenere la cosiddetta "soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura" (ISPRA, 2011) a concentrazione di 8 g L⁻¹. A partire da quest'ultima sono state preparate sette soluzioni, a concentrazione finale crescente (10, 20, 40, 100, 200, 400, 1000 mg L⁻¹), in modo da costruire così una curva di calibrazione con sette punti (ogni curva realizzata in questo lavoro è caratterizzata da un R² > 0,995).

I segnali elettrici, cioè la risposta strumentale, sono riportati sull'asse delle y mentre le concentrazioni su quello delle x. La retta di calibrazione è riportata in **Figura 16**, i valori di concentrazione e di intensità nella **Tabella 3**.

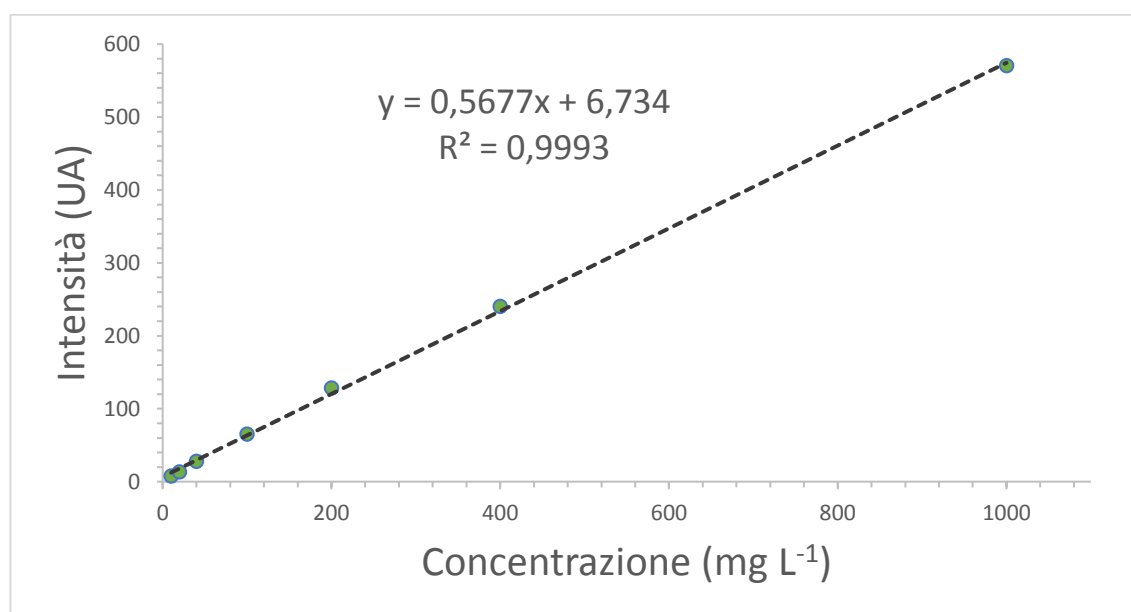


Figura 16 - Esempio di retta di taratura ottenuta dalla soluzione *standard* di riferimento di idrocarburi (UA=Unità arbitrarie)

Tabella 3 - Valori di concentrazione ed intensità dei punti della retta di taratura per gli idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ (UA=Unità arbitrarie)

| mg L ⁻¹ | Intensità UA |
|--------------------|-----------------|
| 10 | 7,4 |
| 20 | 13,23 |
| 40 | 27,64 |
| 100 | 64,9 |
| 200 | 128,18 |
| 400 | 240,24 |
| 1000 | 570,33 |

Nella successiva **Figura 17** è stato riportato un cromatogramma tipico dello *standard* impiegato (1:1 di *diesel: oil*): a sinistra si possono notare dei picchi ben risolti relativi ai componenti della frazione più leggera (*diesel*); a destra picchi più indistinti dalla forma caratteristica detta a “panettone” relativi alla frazione più pesante (*oil*) (Lisato, 2020, Tesi).

Per l’identificazione e la quantificazione degli idrocarburi totali si è proceduto con l’integrazione dell’area tra i picchi di *n*-decano (C₁₀) e di *n*-tetracontano (C₄₀) del cromatogramma; la finestra di integrazione è quindi compresa tra i tempi di ritenzione dei composti sopracitati.

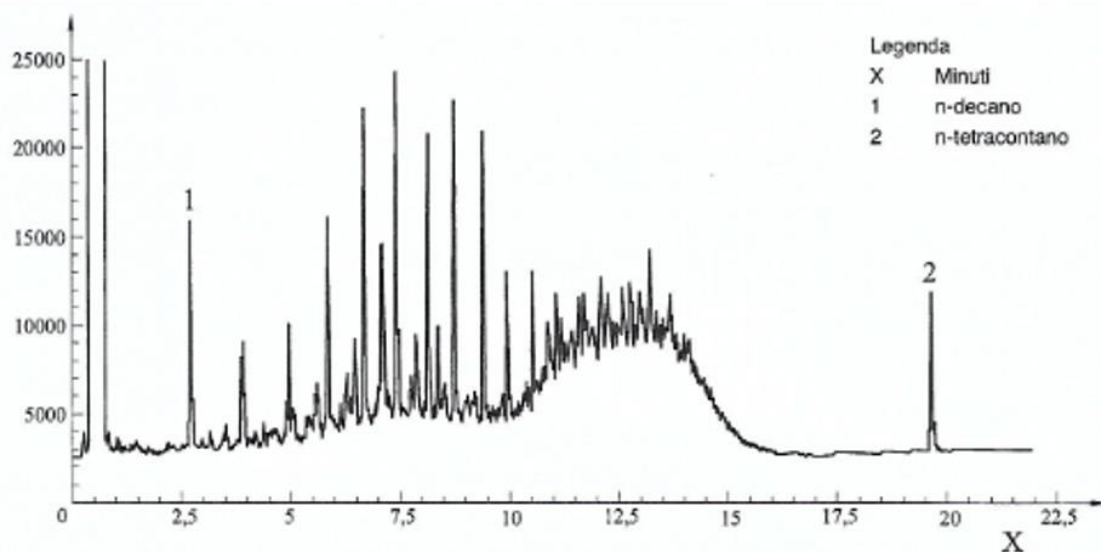


Figura 17 - Cromatogramma di una soluzione dello standard diesel:oil (1:1)

3.3.2 *n*-alcani

Per la quantificazione degli *n*-alcani è stato impiegato uno *standard* interno, ovvero una sostanza nota chimicamente simile all'analita che viene introdotta nei campioni, nei bianchi e nello *standard* di calibrazione. L'aggiunta di uno *standard* interno in una quantità nota permette di quantificare e valutare le eventuali perdite di analita nelle fasi di pretrattamento, poiché essendo presente in proporzione lo *standard* subirà anch'esso la stessa perdita.

È stato utilizzato un tetracosano deuterato $C_{24}D_{50}$ (*Sigma Aldrich*), in cui gli atomi di idrogeno sono stati sostituiti da atomi di deuterio (l'altro isotopo stabile dell'idrogeno); esso si differenzia dal tetracosano "normale" solamente per la massa e verrà quindi distinto da quest'ultimo nella fase di analisi strumentale con spettrometro di massa (MS).

Considerando la proporzionalità tra area misurata (risposta dello strumento) e concentrazione presente, si può definire la successiva equazione:

$$A_S : Q_S = A_x : Q_x$$

$$Q_S = \frac{A_x * Q_x}{A_S}$$

Dove:

A_x = Area del picco dell'analita nel campione

A_S = Area del picco dello *standard* interno

Q_x = Concentrazione dell'analita nel campione

Q_S = Concentrazione dello *standard* interno

3.4 Metodi analitici

3.4.1 Panoramica del metodo analitico generale

Per la determinazione degli idrocarburi totali (nell'intervallo C_{10} - C_{40}) è stata utilizzata la norma *standard* UNI EN 14039:2005 "Caratterizzazione dei rifiuti - Determinazione del contenuto di idrocarburi nell'intervallo compreso tra C_{10} e C_{40} mediante gascromatografia" mentre per la determinazione degli *n*-alcani è stata seguita la metodica riportata da M. Vecchiato (Vecchiato *et al.*, 2017).

Dopo l'omogeneizzazione dei campioni giunti in laboratorio, la procedura prosegue con i seguenti passaggi:

- ✓ **Essiccazione:** una porzione di ogni campione viene inserita in una stufa apposita a una temperatura pari a 40°C per 24 h;
- ✓ **Macinazione:** un'aliquota di campione essiccato viene processata nel mulino a rotore per ottenere una matrice fine ed omogenea;
- ✓ **Estrazione:** una o più sostanze vengono separate dalla matrice solida grazie al trattamento con solvente, gli analiti di interesse passano dalla fase solida (matrice organica essiccata) alla fase liquida (estratto);
- ✓ **Purificazione:** l'estratto può contenere delle sostanze interferenti (con caratteristiche simili all'analita) che vanno rimosse prima di procedere con l'analisi strumentale.

Le fasi di essiccazione e macinazione sono comuni e preliminari a tutte le analisi chimiche condotte sui campioni, mentre le fasi di estrazione e purificazione sono state effettuate per la preparazione alla determinazione degli idrocarburi totali (C_{10} - C_{40}) e degli *n*-alcani, i cui dettagli verranno riportati più avanti. Le varie fasi del metodo applicato sono riassunte nella **Figura 18**.

Nei successivi paragrafi sono riportati sinteticamente anche i metodi delle altre analisi effettuate per la caratterizzazione dei campioni: determinazione del contenuto di sostanza secca; di sostanza organica; dell'azoto totale (TKN); degli elementi metallici e fosforo.

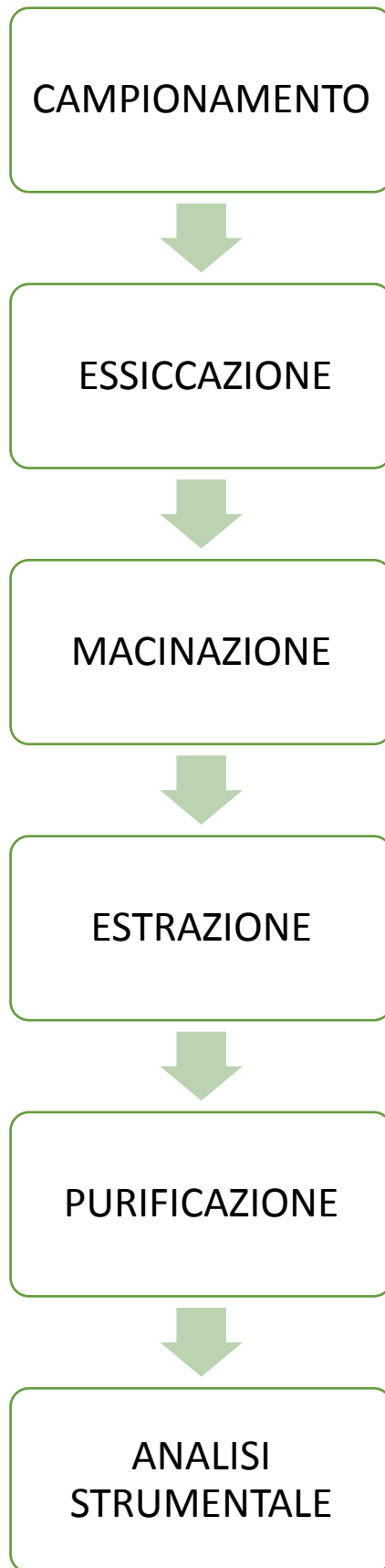


Figura 18 - Schema a blocchi della procedura analitica seguita

3.4.2 Contenuto di sostanza secca

Il contenuto di sostanza secca è stato determinato seguendo il metodo riportato nella norma *standard* UNI EN 13040:2008: “Ammendanti e substrati per coltura – Preparazione del campione per prove fisiche e chimiche, determinazione del contenuto di sostanza secca, del contenuto di umidità e della massa volumica apparente su un campione compattato in laboratorio”.

Il campione viene essiccato in stufa a 105 ± 2 °C per 24 h e successivamente raffreddato in un essiccatore; il ciclo di riscaldamento/raffreddamento va ripetuto fino a che la differenza tra due pesate successive non superi gli 0,1 g.

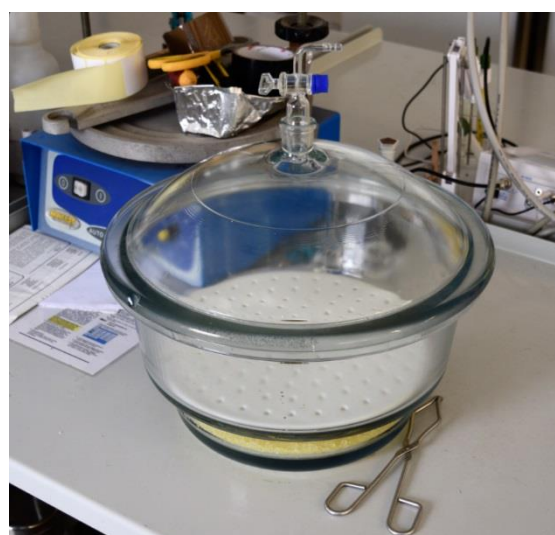


Figura 19: A) Stufa ARGOLAB TCF 120; B) Essiccatore

3.4.3 Contenuto di sostanza organica

Il contenuto di sostanza organica è stato determinato seguendo il metodo riportato nella norma *standard* UNI EN 13039:2012: “Ammendanti e substrati di coltivazione –Determinazione della sostanza organica e delle ceneri”.

Per sostanza organica di un campione si intende la sua frazione carboniosa priva di acqua e sostanze inorganiche; essa equivale alla perdita di massa per incenerimento a secco in forno a muffola a $550 \pm 25^\circ\text{C}$ per 6 h (previa essiccazione a $105 \pm 2^\circ\text{C}$). La cenere rimanente viene definita come il materiale minerale residuo in seguito alla distruzione della sostanza organica attraverso la combustione controllata.

Il contenuto di sostanza organica viene espresso in percentuale rispetto alla massa del campione essiccato.



Figura 20 - Forno a muffola

3.4.4 Determinazione dell'azoto: TKN

La determinazione del contenuto di azoto totale (TKN, *Total Kjeldahl Nitrogen*) è stata effettuata seguendo il metodo riportato in un'istruzione operativa interna (IOP) dell'azienda, che ricalca la norma *standard* UNI 10780:1998 APP. J.1, specifica per compost e digestati.

Si tratta del metodo *Kjeldahl* classico, in cui il campione viene mineralizzato per attacco acido con acido solforico concentrato in presenza di un catalizzatore (*Pastiglie Kjeldahl, Sigma-Aldrich*). Il residuo mineralizzato, previa basificazione, viene sottoposto a distillazione allo scopo di liberare l'ammoniaca prodottasi in seguito alla sua digestione. L'ammoniaca viene poi sequestrata da una soluzione di acido borico e titolata con acido solforico; per azoto totale così determinato, si intende la somma dell'azoto organico e di quello ammoniacale. La strumentazione utilizzata è riportata in **Figura 21**.

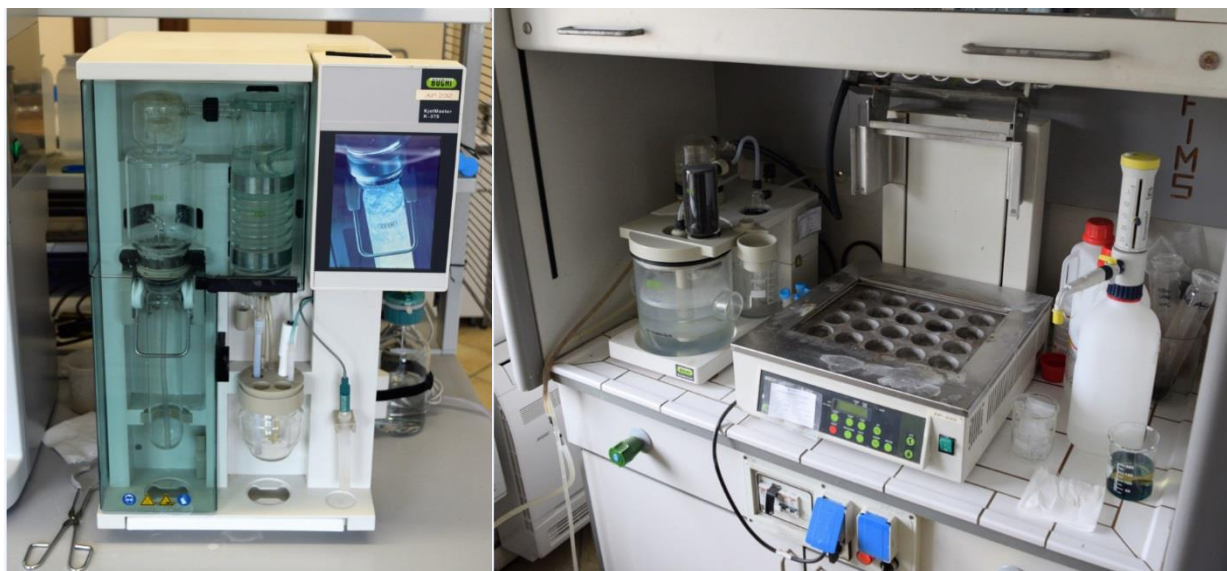


Figura 21: A) BÜCHI Kjelmaster-375;

B) Cappa con piastra per mineralizzazione

3.4.5 Determinazione del contenuto di elementi metallici e fosforo

Questa determinazione è stata condotta seguendo il metodo riportato in un'istruzione operativa interna all'azienda (IOP), che ricalca le norme *standard* UNI EN 13657:2004 e UNI EN ISO 1885:2009 per la determinazione della porzione solubile in acqua regia degli elementi contenuti nei rifiuti. È stata impiegata la tecnica della spettrometria di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), che utilizza lo spettro elettromagnetico nella banda del visibile e UV emesso dal campione in esame dopo che gli elementi che lo compongono sono stati vaporizzati, atomizzati, eccitati e ionizzati dal passaggio attraverso un plasma indotto per radiofrequenza. Lo strumento utilizzato è un ICP-OES della ditta *Agilent Technologies* modello 5110 (**Figura 22**).

Il metodo prevede una digestione con acqua regia (miscela 3:1 di acido nitrico e acido cloridrico) dei campioni, la filtrazione del materiale digerito e la successiva diluizione con acqua deionizzata. La taratura del metodo viene effettuata con l'ausilio di soluzioni di riferimento (*standard*) preparate a partire dai materiali di riferimento (MR) per ciascun elemento analizzato, mentre la quantificazione avviene utilizzando l'ittrio (Y) come *standard* interno.

Sono state determinate le concentrazioni dei seguenti elementi: Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, Hg, Pb, K e del non metallo P. I risultati per gli ultimi due elementi sono stati espressi come percentuale di sostanza secca mentre per gli altri come mg kg^{-1} di sostanza secca.

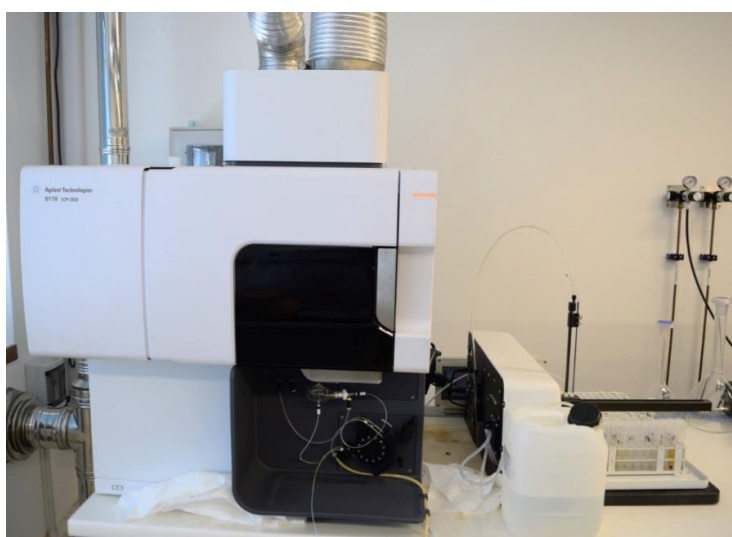


Figura 22 - ICP-OES Agilent Technologies 5110

I limiti di quantificazione (LOQ) degli elementi analizzati vengono riportati in **Tabella 4**:

Tabella 4 - LOQ per gli elementi determinati con ICP-OES in questo lavoro

| Elemento | Limite di quantificazione (mg kg ⁻¹) |
|----------|---|
| Cd | 0,3 |
| Cr | 5 |
| Cu | 5 |
| Ni | 5 |
| Pb | 5 |
| Zn | 5 |
| K | 50 |
| P | 50 |
| Hg | 0,1 |

3.4.6 Idrocarburi totali e *n*-alcani nell'intervallo C₁₀-C₄₀

La determinazione degli idrocarburi totali (C₁₀-C₄₀) è stata effettuata in accordo con la norma *standard* UNI EN 14039:2005: "Caratterizzazione dei rifiuti - Determinazione del contenuto di idrocarburi nell'intervallo compreso tra C₁₀ e C₄₀ mediante gascromatografia".

Tale norma è specifica per la determinazione quantitativa nei rifiuti solidi ed è applicabile per un contenuto di idrocarburi compreso tra 100 mg kg⁻¹ e 10000 mg kg⁻¹ di sostanza secca. Tutti gli idrocarburi con punto di ebollizione compreso tra 175 °C e 525 °C, per esempio gli *n*-alcani, i cicloalcani, gli isoalcani, alchilbenzeni, alchil naftaleni e i composti aromatici policiclici (IPA), vengono determinati come idrocarburi a meno che non vi siano assorbimenti nelle colonne di purificazione (a base di *Florisil*®).

Per la determinazione degli *n*-alcani è stata seguita la metodica riportata da M. Vecchiato (Vecchiato *et al.*, 2017). I solventi impiegati (acetone e *n*-esano) sono a grado di purezza "pesticidi" (*Sigma-Aldrich*, St. Louis, MO, USA).

ESTRAZIONE

Per la fase di estrazione sono state pesate con bilancia tecnica aliquote di circa 5,00 g di campione (essiccato e macinato), poi raccolte in capsule di vetro *pyrex* a tappo svitabile; ad ogni capsula sono stati aggiunti 40 mL di acetone e 20 mL di soluzione RTW concentrata. Quest'ultima è la già citata soluzione di riferimento per la finestra dei tempi di ritenzione (*Retention Time Window*), che permette di effettuare correttamente l'integrazione dell'area del cromatogramma. Essa viene preparata sciogliendo 30 mg L⁻¹ di *n*-tetracontano (*n*-C₄₀) e 30 μL L⁻¹ di *n*-decano (*n*-C₁₀) in *n*-esano.

L'acetone e l'*n*-esano, aggiunti in rapporto 2:1, formano una soluzione estraente in grado di sciogliere tutti gli idrocarburi solubili; l'estrazione avviene mediante sonicazione in bagno ad ultrasuoni per 0,5 h. In seguito, i campioni sono stati trattati con sodio solfato anidro (*Sigma-Aldrich*) in modo rimuovere la possibile presenza di acqua e successivamente ridotti a piccolo volume ("a goccia") mediante un apparato *Rotavapor* (BÜCHI, Essen, Germany); agli estratti sono stati infine aggiunti 20 mL di soluzione RTW.



Figura 23: A) Capsula Pyrex;

B) Bagno ad ultrasuoni

PURIFICAZIONE

È stata prelevata, per ogni estratto, un'aliquota di circa 10 mL trasferita poi in colonne di purificazione per la rimozione degli interferenti; sono state impiegate delle colonne commerciali preimpaccate (*Supelco* DSC-Si 12 mL, 2 g, *Sigma-Aldrich*) contenenti *Florisil*[®], i cui siti attivi si legano alle sostanze polari trattenendole, e sodio solfato. Infine, sono stati raccolti circa 1 mL di estratto purificato in *vial* con tappo a setto preinserito per gascromatografia.

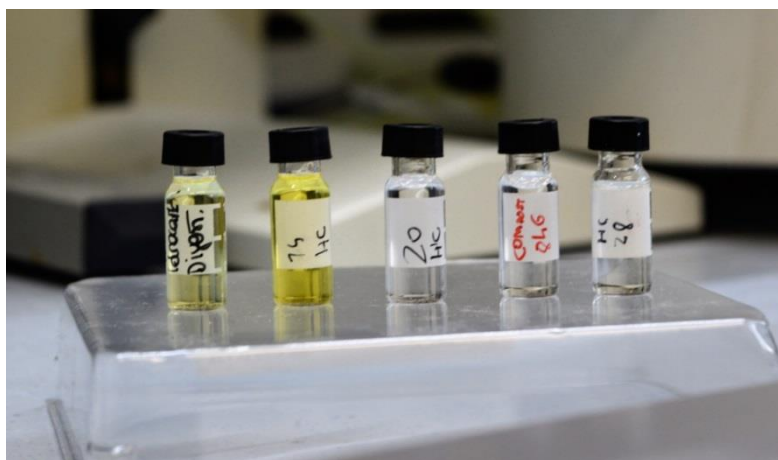


Figura 24 - Vial contenenti gli estratti purificati di alcuni campioni

ANALISI STRUMENTALE

Per determinare la quantità di idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀, gli estratti purificati sono stati analizzati con un gascromatografo con rilevatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID, *Thermo Scientific Trace 1300*) e quantificati con una miscela di diesel/olio motore (*RGO-730-1, ULTRA Scientific Italia*); Il LOQ è di 10 mg kg⁻¹.

In seguito, gli stessi estratti, per la determinazione del contenuto degli alcani lineari (*n*-alcani), sono stati analizzati con un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa (GC-MS, *Agilent Technologies*, modello 7890A-5975C) e quantificati con del tetracosano deuterato C₂₄D₅₀ (*Sigma-Aldrich*). Il LOQ è di 1 mg kg⁻¹.

Le condizioni operative dello strumento sono state impostate come segue: iniettore a 300 °C, flusso di He a 1,2 mL min⁻¹; *splitless* 1 minuto, forno a 50 °C per 5 minuti, poi a 18 °C minuto⁻¹ fino a 315 °C per 16 minuti, lo ione con m/q 85.1 è stato utilizzato per fini di quantificazione, monitorando gli ioni con m/q 57.1, 99.1 e 113.1 per conferma.

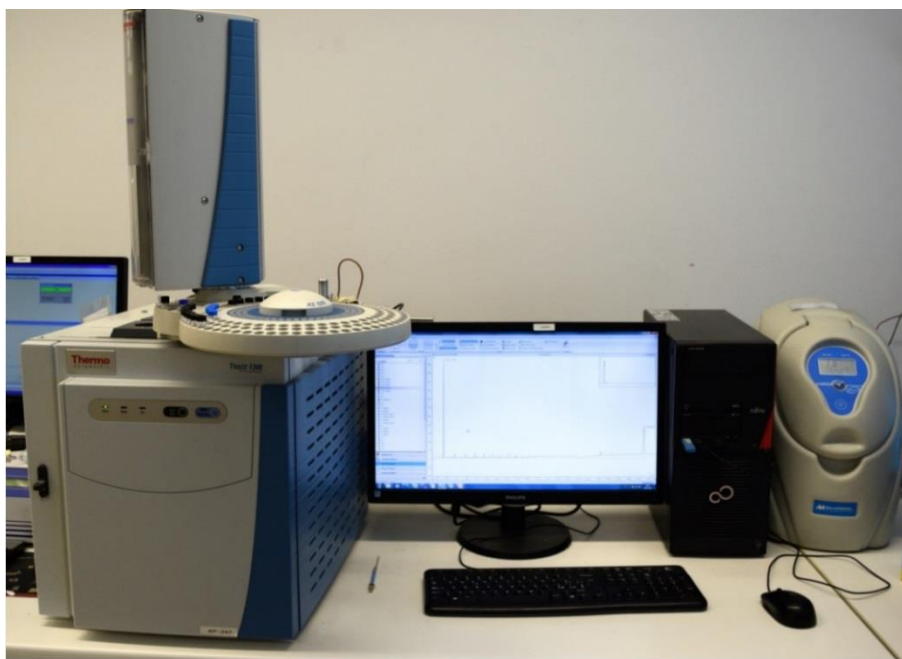


Figura 25 - GC-FID Thermo Scientific Trace 1300



Figura 26 - GC-MS Agilent Technologies 7890A-5975C

3.5 Qualità del dato analitico

Analisi dei bianchi

Per bianco procedurale si intende una miscela costituita dalla stessa matrice del campione, ma priva degli analiti di interesse, che viene sottoposta all'intera procedura di analisi per determinare la presenza di eventuali interferenti o contaminazioni. In questo lavoro i bianchi procedurali sono stati realizzati ad ogni *batch* analitica (almeno tre prove per ogni analisi) e sottoposti agli stessi metodi preanalitici e strumentali già descritti in precedenza.

I valori ottenuti per gli idrocarburi totali e gli *n*-alcani sono tutti inferiori al LOQ mentre per gli elementi metallici, fosforo e azoto totale sono tutti inferiori a due volte il LOQ.

Esattezza e ripetibilità

In questo lavoro attraverso l'analisi di alcuni materiali di riferimento certificati (CRM) sono stati determinati i valori di esattezza e ripetibilità. La prima può essere espressa attraverso il recupero mentre la seconda attraverso la deviazione *standard* (σ) o il coefficiente di variazione (CV%; che corrisponde al rapporto tra la deviazione *standard* e il valore medio).

In **Tabella 5** vengono riportati i valori di recupero e deviazione *standard* ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sabbia di Ottawa fortificato con una soluzione *standard* di olio minerale della *Ultra Scientific* (*Mineral oil BAM solution 8 g L⁻¹* in eptano) certificata per l'analisi degli idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀.

Tabella 5 - Valori di recupero e deviazione standard ottenuti eseguendo 10 repliche in un campione di sabbia di Ottawa fortificato con una soluzione standard di olio minerale a concentrazione 8 g L⁻¹ in eptano (Mineral oil BAM solution) certificata per l'analisi degli idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀

| Concentrazione (mg kg ⁻¹) * | % recupero |
|---|------------|
| 10 ± 4 | 93,51 |

*valore certificato con l'incertezza espansa

In **Tabella 6** vengono riportati i valori di recupero e deviazione *standard* ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sedimento fortificato con una soluzione *standard* della *Ultra Scientific*, certificata per l'analisi dei *n*-alcani.

Tabella 6 - Valori di recupero percentuale e deviazione standard ottenuti eseguendo 10 repliche analitiche di un campione di sedimento fortificato con una soluzione standard della Ultra Scientific, certificata per l'analisi dei n-alcani

| | concentrazione ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | % recupero |
|------|---|------------|
| C-11 | 100 \pm 25 | 89 |
| C-12 | 100 \pm 21 | 95 |
| C-13 | 100 \pm 24 | 99 |
| C-14 | 100 \pm 26 | 101 |
| C-15 | 100 \pm 27 | 94 |
| C-16 | 100 \pm 19 | 97 |
| C-17 | 100 \pm 21 | 102 |
| C-18 | 100 \pm 20 | 100 |
| C-19 | 100 \pm 22 | 88 |
| C-20 | 100 \pm 18 | 96 |
| C-21 | 100 \pm 18 | 95 |
| C-22 | 100 \pm 19 | 94 |
| C-23 | 100 \pm 20 | 87 |
| C-24 | 100 \pm 21 | 85 |
| C-25 | 100 \pm 25 | 84 |
| C-26 | 100 \pm 22 | 99 |
| C-27 | 100 \pm 24 | 94 |
| C-28 | 100 \pm 26 | 95 |
| C-29 | 100 \pm 24 | 98 |
| C-30 | 100 \pm 18 | 97 |
| C-31 | 100 \pm 21 | 101 |
| C-32 | 100 \pm 21 | 97 |
| C-33 | 100 \pm 21 | 102 |
| C-34 | 100 \pm 19 | 103 |
| C-35 | 100 \pm 24 | 95 |
| C-36 | 100 \pm 22 | 94 |
| C-37 | 100 \pm 18 | 93 |
| C-38 | 100 \pm 21 | 99 |
| C-39 | 100 \pm 25 | 101 |

In **Tabella 7** vengono riportati i valori di recupero e coefficiente di variazione ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sedimento contaminato *Reference Material Setoc sample 770 (WEPAL)*, certificato per l'analisi degli elementi Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn, K e P.

Tabella 7 - Valori di recupero percentuale e coefficiente di variazione percentuale (CV%) ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sedimento contaminato Reference Material Setoc sample 770 (WEPAL) certificato per l'analisi degli elementi Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn, K e P

| Elemento | CV% | % recupero |
|----------|-----|------------|
| Cd | 11 | 89 |
| Cr | 6 | 91 |
| Hg | 10 | 101 |
| Ni | 8 | 94 |
| Pb | 11 | 87 |
| Cu | 12 | 96 |
| Zn | 7 | 99 |
| K | 5 | 98 |
| P | 5 | 97 |

In **Tabella 8** sono stati riportati i valori di recupero e coefficiente di variazione ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di contaminato *Reference Material Setoc sample 770 (WEPAL)* certificato per l'analisi dell'azoto totale (TKN).

Tabella 8 - Valori di recupero percentuale e coefficiente di variazione percentuale (CV%) ottenuti eseguendo 10 repliche di un campione di sedimento contaminato Reference Material Setoc sample 770 (WEPAL), certificato per l'analisi dell'azoto totale (TKN)

| Elemento | CV% | % recupero |
|----------|-----|------------|
| N | 3 | 97 |

Verifica qualità della retta di taratura idrocarburi C₁₀-C₄₀

Questa verifica consente di individuare la presenza di errori di taratura, causati ad esempio da una preparazione errata delle soluzioni per la costruzione della retta di taratura. Se la concentrazione iniziale di idrocarburi nella “soluzione di riferimento per la taratura” è diversa da 8 g L⁻¹ lo saranno anche le successive diluizioni. Questo condurrà ad un errore sistematico (di sovrastima o sottostima) e quindi ad una misura inaccurata.

Per effettuare la verifica è necessario preparare una “soluzione di controllo indipendente utilizzando una concentrazione di idrocarburi approssimativamente a metà dell’intervallo di lavoro della soluzione di riferimento di prestazione del sistema” (ISPRA, 2011). Quest’ultima viene analizzata come se fosse un campione e si controlla la coerenza della sua concentrazione stimata rispetto a quella della soluzione impiegata per la taratura del metodo. Ciò avviene utilizzando la retta di taratura già costruita, partendo però da un punto indipendente; in questo modo è possibile individuare la presenza di eventuali errori.

Controllo idoneità del procedimento di purificazione

La purificazione dei campioni deve garantire l’assenza di interferenti (sostanze polari) negli estratti purificati destinati all’analisi strumentale. In caso contrario i risultati analitici verranno sovrastimati, dato che i composti polari non sono distinguibili dagli idrocarburi e l’integrazione nel cromatogramma viene effettuata sull’intero intervallo C₁₁-C₃₉.

In questo lavoro sono state impiegate delle colonne commerciali preimpaccate (contenenti *Florisil*[®]) ed è necessario controllarne l’idoneità per il procedimento di purificazione. A questo scopo viene impiegata una soluzione *test* di stearil stearato (C₃₆H₇₂O₂; *Restek*), preparabile “sciogliendo circa 100 mg di estere ottadecile dell’acido *n*-ottadecanoico in 100 mL di *n*-esano” (ISPRA, 2011).

Sono stati eluiti 10 mL di questa soluzione in una colonna preimpaccata, i cui siti attivi dovrebbero trattenere tutte le sostanze polari (tra cui lo stearil stearato stesso), una porzione della soluzione risultante è stata analizzata mediante gascromatografia e il cromatogramma relativo è stato riportato in **Figura 27**.

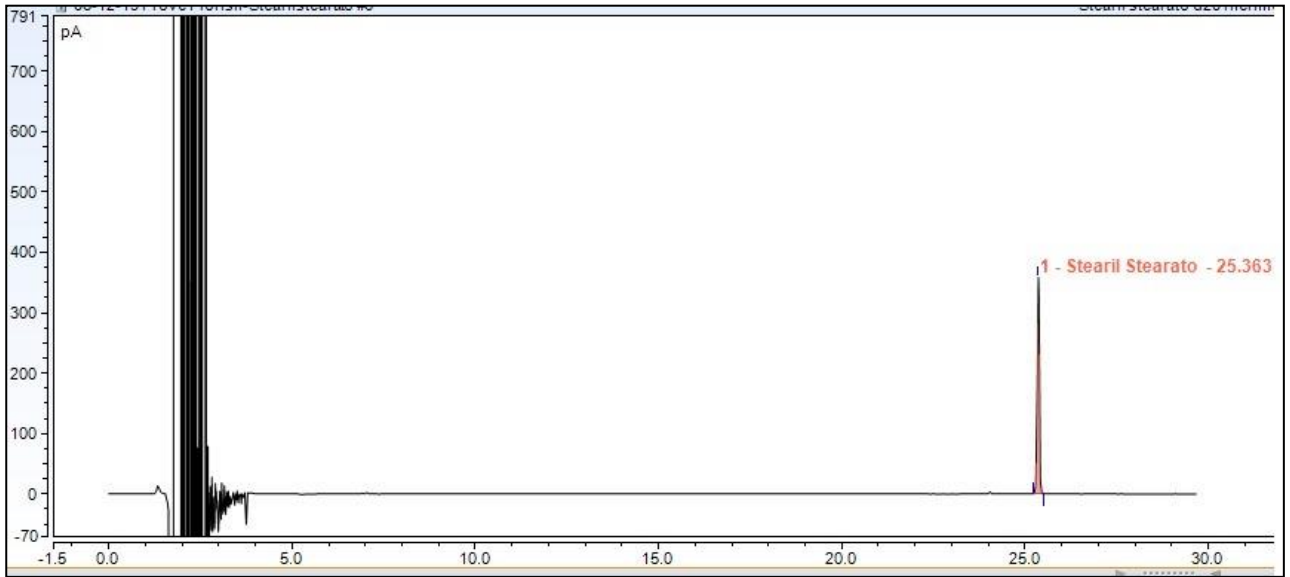


Figura 27 - Cromatogramma della soluzione test di stearyl stearato

Successivamente è stata preparata una diluizione 1:20 della soluzione *test*. Una sua prima aliquota è stata fatta eluire all'interno di un'altra colonna e poi analizzata in GC-FID, mentre una seconda aliquota è stata analizzata anch'essa ma senza il passaggio nella colonna di purificazione. È stato poi determinato il seguente recupero:

$$R_{00} = \frac{A_{f00}}{A_{u00}}$$

Dove:

R_{00} = Rapporto soluzione test di stearyl stearato – Recupero in percentuale

A_{f00} = Area del picco della soluzione test di stearyl stearato eluita in colonna (purificata)

A_{u00} = Area del picco della soluzione diluita 1:20

La colonna è idonea per essere utilizzata nel procedimento di purificazione se il recupero è inferiore al 5 %.

Controllo delle prestazioni del sistema gascromatografico

Per testare le prestazioni del sistema è necessario utilizzare una “soluzione di riferimento di prestazione del sistema” (TRPH, *ULTRA Scientific Italia*). Si tratta di una soluzione di *n*-esano con una concentrazione pari a 50 mg L⁻¹ per ciascun *n*-alcano (da C₁₀ al C₄₀) a numero di atomi carbonio pari.

Essa viene anche impiegata per fornire informazione sui tempi di ritenzione per caratterizzare gli idrocarburi nei campioni, in **Figura 28** è riportato un cromatogramma tipico, a titolo di esempio.

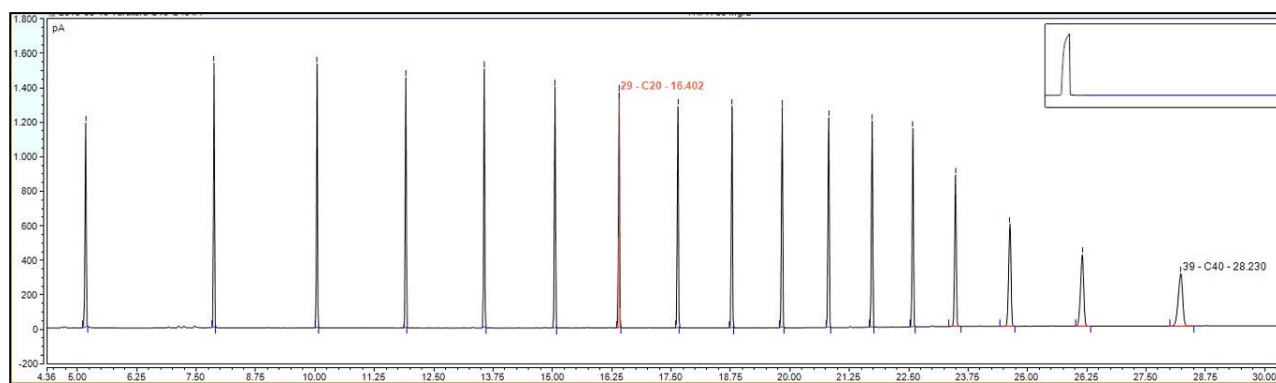


Figura 28 - Cromatogramma della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (TRPH)

È stato eseguito un controllo della risposta strumentale del C₄₀ rispetto al C₂₀:

$$R = \frac{A_{C_{40}}}{A_{C_{20}}}$$

Questo rapporto deve essere maggiore di 0.8, altrimenti il sistema cromatografico non è nelle condizioni ottimali per effettuare l'analisi (ISPRA, 2011; Lisato 2020, Tesi).

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati 64 campioni provenienti dalla filiera della digestione anaerobica e del compostaggio (**Tabella 2**), per ognuno di essi sono stati determinati:

- ✓ contenuto di sostanza secca;
- ✓ contenuto di sostanza organica;
- ✓ contenuto di azoto totale (TKN);
- ✓ idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀;
- ✓ contenuto di Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn, P e K.

Nei campioni riconducibili al substrato FORSU è stata determinata la sommatoria degli *n*-alcani nell'intervallo C₁₀-C₄₀ mentre nei soli campioni di FORSU sono stati determinati nel dettaglio i singoli *n*-alcani.

I risultati ottenuti, per gli idrocarburi totali e gli *n*-alcani, verranno riportati e discussi nei paragrafi dedicati. Invece i risultati delle altre determinazioni sono stati riportati nel **materiale supplementare**.

4.1 Conformità al Regolamento Europeo n.1009/2019

Tra le categorie di materiali costituenti (CMC), contenute nel Regolamento Europeo n. 1009/2019, rientrano sia il digestato che il compost, per un totale di 49 campioni tra quelli caratterizzati in questo lavoro.

Tutti i campioni di digestato e di compost rispettano sia i tenori minimi che i valori limite per i vari parametri analitici (vedi **Tabella 1**) per cui, in base ai dati analizzati sono conformi ad essere considerati prodotti fertilizzanti dell'UE per le categorie "ammendante organico" e "concime organico".

I valori relativi a ciascuno di questi campioni sono stati riportati nella **Tabella 9**.

Tabella 9 - Valori dei parametri analitici per la verifica conformità al regolamento n. 1009/2019 "Fertilizzanti" dei 49 campioni di digestato e compost. Il simbolo <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione del parametro è inferiore al limite di quantificazione, i cui valori sono riportati in tabella 4 (DAZ= dig. agrozootecnico; DAI= dig. agroindustriale; DF= dig. da FORSU solido; UD= uscita digestore-dig. da FORSU tal quale; C=compost; TQ= tal quale, L=separato liquido, S= separato solido)

| Parametri analitici → | C _{org} | N | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Cd | Hg | Ni | Pb | Cu | Zn |
|-----------------------|------------------|------|------------------|-------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Unità di misura → | % sostanza secca | | | | mg kg ⁻¹ s.s. | | | | | |
| Tenori e limiti → | ≥ 15 | > 1 | > 1 | > 1 | < 1,5 | < 1 | < 50 | < 120 | < 300 | < 800 |
| Nome campione ↓ | | | | | | | | | | |
| DAZ1-TQ | 42,6 | 7,4 | 5,73 | 3,88 | 0,3 | < LOQ | 6 | < LOQ | 52 | 302 |
| DAZ2-L | 39,2 | 9,6 | 7,71 | 5,28 | 0,4 | < LOQ | 8 | < LOQ | 76 | 427 |
| DAZ3-S | 47,0 | 3,0 | 2,43 | 1,93 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 20 | 90 |
| DAZ4-TQ | 39,8 | 7,1 | 6,82 | 3,74 | 0,4 | < LOQ | 6 | < LOQ | 45 | 213 |
| DAZ5-L | 38,6 | 9,3 | 8,13 | 3,42 | 0,5 | < LOQ | 9 | < LOQ | 53 | 276 |
| DAZ6-S | 47,6 | 3,4 | 3,08 | 2,41 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 18 | 77 |
| DAZ7-TQ | 39,8 | 8,2 | 6,84 | 4,50 | 0,4 | < LOQ | 7 | < LOQ | 57 | 280 |
| DAZ8-L | 38,1 | 10,6 | 5,98 | 3,37 | 0,6 | < LOQ | 12 | < LOQ | 54 | 310 |
| DAZ9-S | 44,8 | 3,2 | 2,39 | 3,23 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 25 | 98 |
| DAZ10-TQ | 39,8 | 7,6 | 7,81 | 5,16 | 0,6 | < LOQ | 8 | < LOQ | 75 | 446 |
| DAZ11-L | 38,6 | 2,9 | 7,69 | 4,24 | 0,5 | < LOQ | 8 | < LOQ | 77 | 120 |
| DAZ12-TQ | 37,5 | 6,2 | 6,30 | 3,81 | 0,3 | < LOQ | 6 | < LOQ | 81 | 341 |
| DAZ13-L | 37,5 | 9,4 | 8,22 | 4,68 | 0,7 | < LOQ | 18 | < LOQ | 112 | 463 |
| DAZ14-S | 48,2 | 2,8 | 2,73 | 2,78 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 42 | 179 |
| DAZ15-TQ | 41,4 | 7,4 | 7,58 | 3,28 | < LOQ | < LOQ | 6 | < LOQ | 42 | 204 |
| DAZ16-L | 38,6 | 9,2 | 8,31 | 3,67 | 0,5 | < LOQ | 9 | < LOQ | 56 | 265 |
| DAZ17-S | 48,2 | 2,8 | 2,81 | 2,57 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 17 | 68 |
| DAI1-TQ | 39,8 | 6,7 | 5,59 | 3,95 | < LOQ | 0,1 | 8 | 0,1 | 47 | 199 |
| DAI2-L | 39,2 | 7,2 | 6,39 | 2,98 | 0,3 | < LOQ | 8 | < LOQ | 50 | 222 |
| DAI3-S | 42,6 | 2,8 | 2,49 | 2,43 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 21 | 82 |
| DAI4-TQ | 39,2 | 7,3 | 5,98 | 3,78 | 0,3 | < LOQ | 8 | < LOQ | 55 | 237 |
| DAI5-L | 41,4 | 8,0 | 6,43 | 2,75 | < LOQ | < LOQ | 8 | < LOQ | 50 | 212 |
| DAI6-S | 46,5 | 2,9 | 2,53 | 2,13 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 22 | 135 |
| DAI7-TQ | 42,6 | 8,3 | 5,96 | 3,97 | 0,4 | < LOQ | 7 | < LOQ | 50 | 260 |
| DAI8-L | 37,0 | 10,7 | 6,90 | 4,51 | 0,6 | < LOQ | 10 | < LOQ | 71 | 367 |
| DAI9-TQ | 43,7 | 6,5 | 5,20 | 3,12 | 0,3 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 37 | 246 |
| DAI10-L | 42,0 | 9,5 | 7,40 | 3,85 | 0,3 | < LOQ | 6 | < LOQ | 52 | 338 |
| DAI11-S | 49,8 | 2,7 | 2,65 | 2,06 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 16 | 99 |
| DF1 | 38,3 | 3,4 | 2,41 | 2,68 | 0,8 | 0,5 | 14 | 34 | 124 | 376 |
| DF2 | 38,0 | 3,5 | 2,57 | 3,00 | 0,6 | 0,6 | 11 | 33 | 114 | 390 |
| DF3 | 30,4 | 3,5 | 2,58 | 2,75 | 0,7 | 0,6 | 10 | 20 | 120 | 380 |
| DF4 | 33,0 | 3,5 | 2,42 | 2,64 | 0,4 | 0,6 | 10 | 25 | 118 | 410 |
| DF5 | 29,7 | 3,5 | 2,63 | 3,07 | 0,5 | 0,6 | 12 | 33 | 132 | 390 |
| UD1 | 26,1 | 6,2 | 11,28 | 1,67 | 0,4 | 0,3 | 9 | 17 | 64 | 228 |
| UD2 | 25,8 | 6,5 | 12,17 | 1,72 | 0,3 | 0,3 | 11 | 19 | 65 | 211 |
| UD3 | 26,8 | 6,1 | 11,89 | 1,61 | 0,6 | 0,3 | 8 | 14 | 45 | 220 |
| UD4 | 26,8 | 6,0 | 11,99 | 1,56 | 0,5 | 0,3 | 8 | 19 | 33 | 230 |
| UD5 | 28,1 | 4,5 | 12,13 | 1,74 | 0,5 | 0,3 | 10 | 12 | 62 | 210 |
| C1 | 23,5 | 1,8 | 2,87 | 1,54 | 0,9 | < LOQ | 16 | 31 | 105 | 326 |
| C2 | 23,1 | 1,9 | 3,20 | 2,04 | 0,8 | 0,2 | 17 | 44 | 110 | 396 |
| C3 | 23,2 | 1,6 | 3,27 | 2,06 | 0,8 | 0,2 | 10 | 40 | 125 | 380 |
| C4 | 24,0 | 2,1 | 3,06 | 2,02 | 0,6 | 0,2 | 15 | 37 | 110 | 348 |
| C5 | 24,4 | 2,0 | 2,95 | 2,00 | 0,8 | 0,2 | 9 | 25 | 90 | 350 |
| C6 | 23,2 | 2,1 | 3,14 | 2,09 | 0,5 | 0,2 | 11 | 32 | 120 | 330 |
| C7 | 22,6 | 2,1 | 3,10 | 1,79 | 0,4 | 0,2 | 14 | 25 | 110 | 380 |
| C8 | 23,2 | 2,0 | 2,98 | 1,70 | 0,6 | 0,2 | 10 | 28 | 84 | 390 |
| C9 | 23,1 | 1,9 | 3,35 | 2,04 | 0,5 | 0,2 | 18 | 27 | 110 | 350 |
| C10 | 24,9 | 1,8 | 3,18 | 2,09 | 0,3 | 0,1 | 15 | 21 | 120 | 360 |
| C11 | 23,8 | 2,0 | 3,11 | 1,93 | 0,4 | 0,2 | 18 | 24 | 130 | 380 |

4.2 Idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀

I risultati della determinazione degli idrocarburi totali sono stati riportati nella **Tabella 10**, ed espressi come mg kg⁻¹ di sostanza secca.

Tabella 10 - Valori di concentrazione (mg kg⁻¹ s.s.) medi di tre prove degli idrocarburi totali (C₁₀-C₄₀) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ 10 mg kg⁻¹ (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= dig. agroindustriale; DF= dig. da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | C ₁₀ -C ₄₀ (mg kg ⁻¹ s.s.) | CAMPIONE | C ₁₀ -C ₄₀ (mg kg ⁻¹ s.s.) |
|----------|---|----------|---|
| DAZ1-TQ | 650 ± 44 | DF5 | 1870 ± 111 |
| DAZ2-L | 910 ± 66 | UD1 | 1063 ± 97 |
| DAZ3-S | 360 ± 27 | UD2 | 830 ± 26 |
| DAZ4-TQ | 507 ± 38 | UD3 | 1143 ± 84 |
| DAZ5-L | 887 ± 40 | UD4 | 973 ± 31 |
| DAZ6-S | 363 ± 40 | UD5 | 910 ± 36 |
| DAZ7-TQ | 447 ± 47 | C1 | 553 ± 25 |
| DAZ8-L | 2177 ± 68 | C2 | 1030 ± 62 |
| DAZ9-S | 270 ± 26 | C3 | 1210 ± 115 |
| DAZ10-TQ | 227 ± 21 | C4 | 1133 ± 76 |
| DAZ11-L | 850 ± 46 | C5 | 1740 ± 79 |
| DAZ12-TQ | 1117 ± 126 | C6 | 1015 ± 109 |
| DAZ13-L | 550 ± 26 | C7 | 1367 ± 76 |
| DAZ14-S | 603 ± 23 | C8 | 920 ± 53 |
| DAZ15-TQ | 333 ± 15 | C9 | 607 ± 40 |
| DAZ16-L | 457 ± 21 | C10 | 720 ± 20 |
| DAZ17-S | 550 ± 50 | C11 | 510 ± 53 |
| DAI1-TQ | 650 ± 10 | F1 | 5503 ± 160 |
| DAI2-L | 657 ± 47 | F2 | 3767 ± 297 |
| DAI3-S | 447 ± 20 | F3 | 1820 ± 177 |
| DAI4-TQ | 427 ± 15 | F4 | 1277 ± 75 |
| DAI5-L | 513 ± 15 | F5 | 1397 ± 145 |
| DAI6-S | 340 ± 40 | F6 | 1770 ± 115 |
| DAI7-TQ | 497 ± 15 | F7 | 5280 ± 451 |
| DAI8-L | 680 ± 26 | F8 | 1423 ± 166 |
| DAI9-TQ | 460 ± 17 | F9 | 2153 ± 95 |
| DAI10-L | 440 ± 26 | F10 | 3050 ± 221 |
| DAI11-S | 357 ± 21 | FP1 | 1833 ± 76 |
| DF1 | 1307 ± 55 | FP2 | 1150 ± 50 |
| DF2 | 2093 ± 223 | FP3 | 963 ± 103 |
| DF3 | 2063 ± 187 | FP4 | 1400 ± 132 |
| DF4 | 1980 ± 203 | FP5 | 1217 ± 104 |

4.3 Sommatoria *n*-alcani nell'intervallo C₁₀-C₄₀

I risultati della determinazione degli *n*-alcani, effettuata solo nei campioni riconducibili alla matrice FORSU, sono stati riportati nella **Tabella 11**, ed espressi in mg kg⁻¹ di sostanza secca.

*Tabella 11 - Valori di concentrazione (mg kg⁻¹ s.s.) medi di tre prove della sommatoria degli *n*-alcani (C₁₁-C₃₉) e la deviazione standard per i 48 campioni in esame; LOQ 1 mg kg⁻¹ (DF= digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU; FP= FORSU pompabile*

| | ΣC ₁₁ -C ₃₉ (mg kg ⁻¹ s.s.) | | ΣC ₁₁ -C ₃₉ (mg kg ⁻¹ s.s.) |
|----------|--|----------|--|
| CAMPIONE | | CAMPIONE | |
| F1 | 3869 ± 350 | DF4 | 1465 ± 140 |
| F2 | 2640 ± 250 | DF5 | 1515 ± 145 |
| F3 | 1230 ± 120 | UD1 | 723 ± 70 |
| F4 | 960 ± 94 | UD2 | 589 ± 55 |
| F5 | 1100 ± 105 | UD3 | 858 ± 80 |
| F6 | 1400 ± 135 | UD4 | 652 ± 60 |
| F7 | 4100 ± 395 | UD5 | 728 ± 71 |
| F8 | 1150 ± 100 | C1 | 398 ± 38 |
| F9 | 1790 ± 180 | C2 | 803 ± 82 |
| F10 | 2650 ± 250 | C3 | 895 ± 84 |
| FP1 | 1357 ± 130 | C4 | 873 ± 86 |
| FP2 | 817 ± 75 | C5 | 1409 ± 135 |
| FP3 | 809 ± 81 | C6 | 792 ± 75 |
| FP4 | 910 ± 87 | C7 | 1080 ± 101 |
| FP5 | 840 ± 80 | C8 | 681 ± 65 |
| DF1 | 902 ± 88 | C9 | 510 ± 51 |
| DF2 | 1758 ± 174 | C10 | 547 ± 52 |
| DF3 | 1589 ± 153 | C11 | 383 ± 36 |

4.4 Campioni di digestato

In questo paragrafo vengono considerati i campioni relativi alla matrice “digestato”, provenienti da tre diverse alimentazioni dei digestori anaerobici (agrozootecnica, agroindustriale e da FORSU). Con la dicitura “AGRO” si intendono i digestati da alimentazione agrozootecnica e da quella agroindustriale.

È stato condotto un confronto, basato su grafici *boxplot*, del contenuto di idrocarburi tra le diverse alimentazioni; in questa tipologia di grafici la media dei valori è rappresentata da una croce mentre la mediana da una linea che taglia il *boxplot* stesso.

Sui dati relativi alle varie tipologie di campioni sono state condotte delle analisi statistiche utilizzando *Microsoft Excel 365* e il software statistico *Minitab®18* (*Minitab, inc., USA*). Le informazioni di raggruppamento dei vari gruppi di campioni sono state ottenute attraverso il *t-test* a due campioni con il metodo di *Tukey* con un livello di confidenza del 95%; a livello interpretativo le medie di concentrazione di idrocarburi dei vari gruppi che condividono la stessa lettera sopra il relativo *boxplot* non sono significativamente differenti ($p \leq 0.05$).

4.4.1 Idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀

I campioni di digestato solido da FORSU hanno una media di concentrazione significativamente diversa da quelle di tutte le altre tipologie di campioni (**Figura 29**). Si può quindi ipotizzare che l'operazione di separazione del digestato in uscita dal digestore concentri nella frazione solida i composti idrocarburici.

Nella **Figura 30**, in cui le concentrazioni di idrocarburi (HC) sono espresse in mg kg⁻¹ sul tal quale (cioè è compresa l'umidità), le medie relative ai digestati agroindustriali e agrozootecnici non sono significativamente diverse (gruppo c); nuovamente la media relativa ai digestati solidi da FORSU (gruppo a) è significativamente diversa da quelle relative a tutte le altre tipologie di campioni (gruppi b e c).

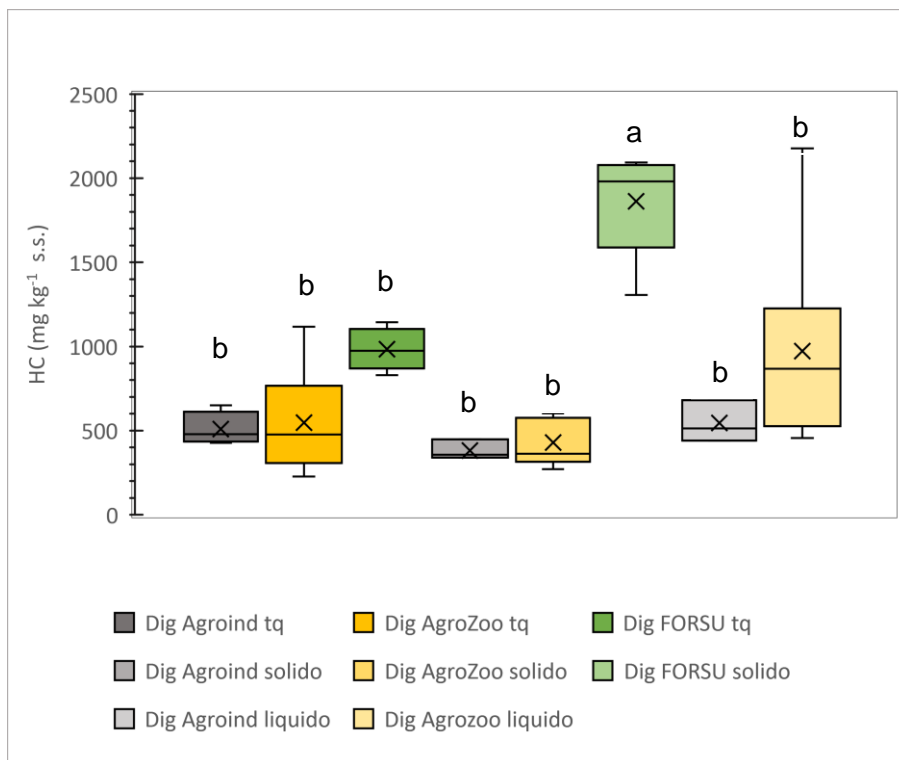


Figura 29 - Contenuto di idrocarburi totali C_{10} - C_{40} (HC, in $mg\ kg^{-1}$ di sostanza secca), per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi ($p \leq 0.05$)

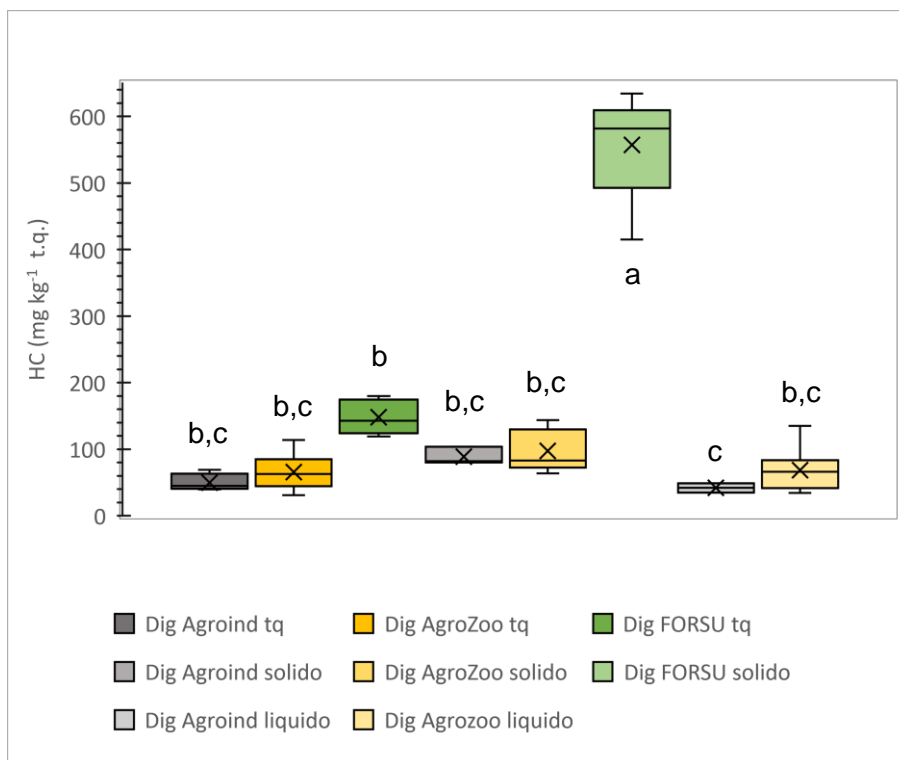


Figura 30 - Contenuto di idrocarburi totali C_{10} - C_{40} (HC, in $mg\ kg^{-1}$ sul tal quale), per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi ($p \leq 0.05$)

Nella **Figura 31** è stato riportato il contenuto di idrocarburi normalizzato per il contenuto di sostanza organica che è stato calcolato dividendo la concentrazione di idrocarburi (mg kg^{-1}) per quella di sostanza organica (g kg^{-1}). La concentrazione di HC nei digestati da FORSU (gruppo a) è significativamente diversa da quasi tutti gli altri digestati “AGRO” (gruppo c). I campioni di digestato da FORSU in uscita dal digestore (digestato FORSU tq) e quelli di digestato agrozootecnico liquido sono caratterizzati da medie significativamente non diverse (gruppo b).

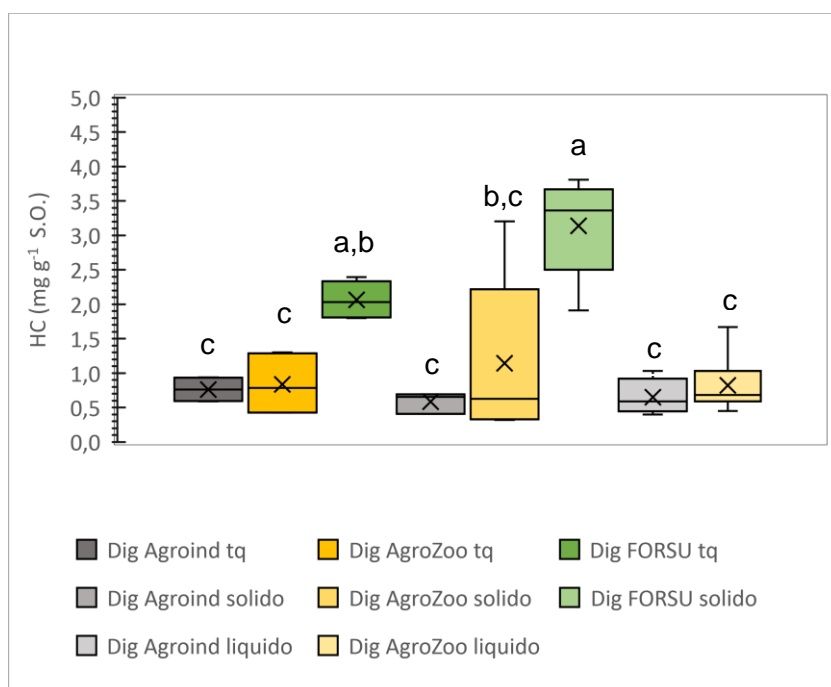


Figura 31 - Contenuto di idrocarburi totali C_{10} - C_{40} (HC) normalizzato per il contenuto di sostanza organica (mg g^{-1} , entrambi espressi su sostanza secca), per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi ($p \leq 0.05$)

4.4.2 Altri parametri

Di seguito sono riportati i *boxplot* per il contenuto di sostanza secca, di sostanza organica su sostanza secca e di TKN sul tal quale, parametri di importanza secondaria in questo lavoro.

I campioni di digestato da FORSU sono caratterizzati da valori più elevati di sostanza secca rispetto ai campioni di alimentazione “AGRO”; il valore questo parametro, ragionevolmente, è più elevato nelle frazioni separate solide. I digestati da FORSU hanno percentuali più ridotte di sostanza organica, probabilmente perché la FORSU, come substrato, è più facilmente biodegradabile rispetto alle altre alimentazioni “AGRO”.

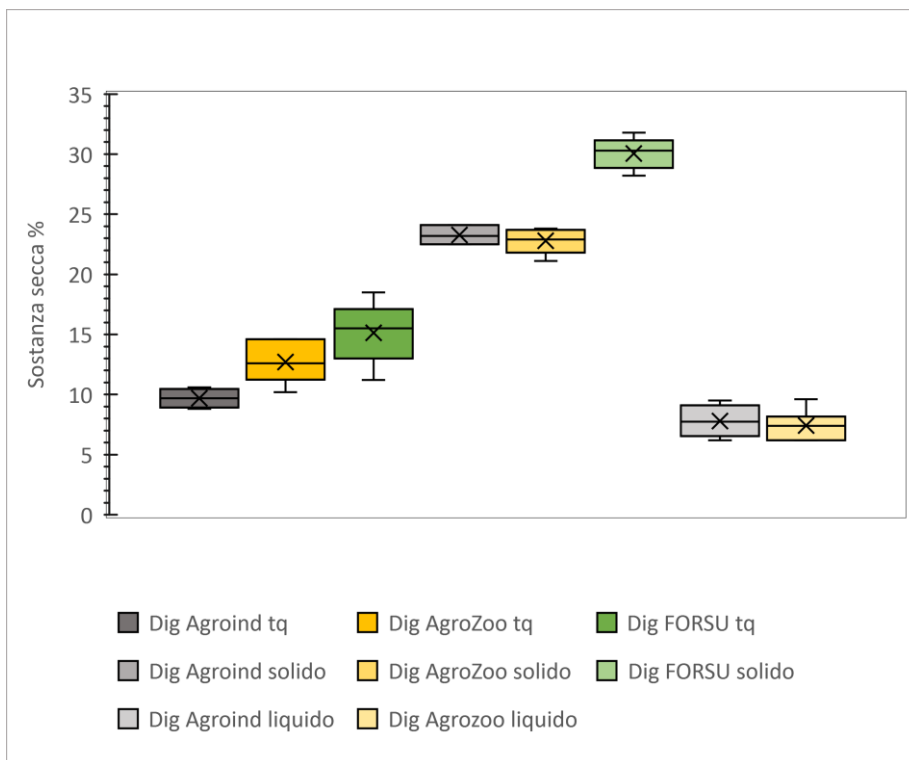


Figura 32 - Contenuto di sostanza secca percentuale, determinato a 105°C, per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootechnici e agroindustriali), tal quali, solidi e liquidi

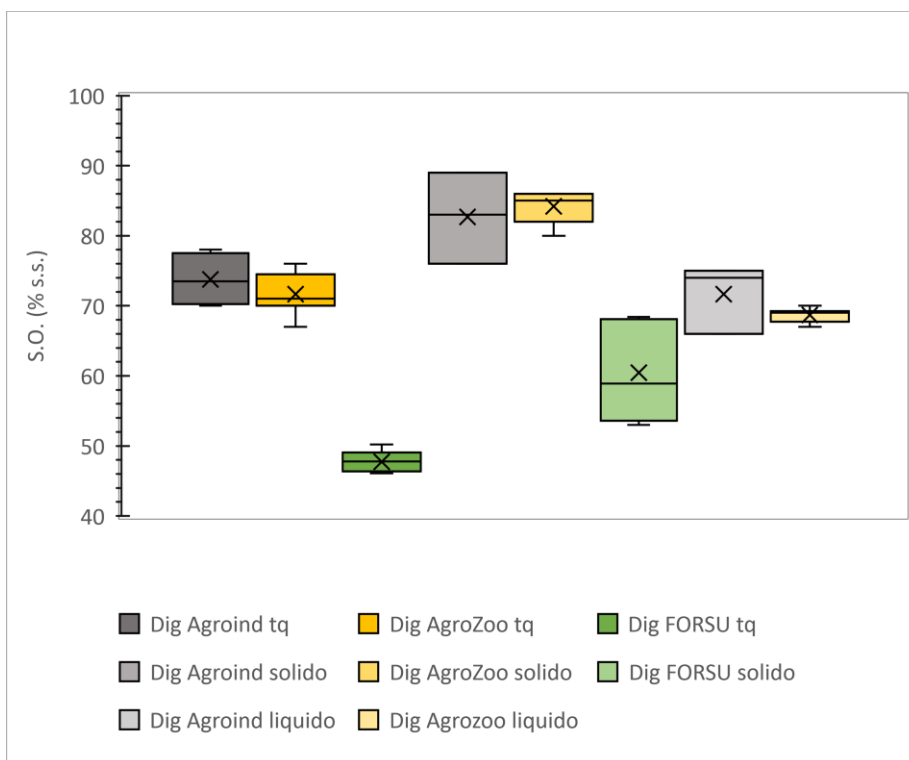


Figura 33 - Contenuto di sostanza organica (percentuale su sostanza secca), determinato a 550°C, per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootechnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi

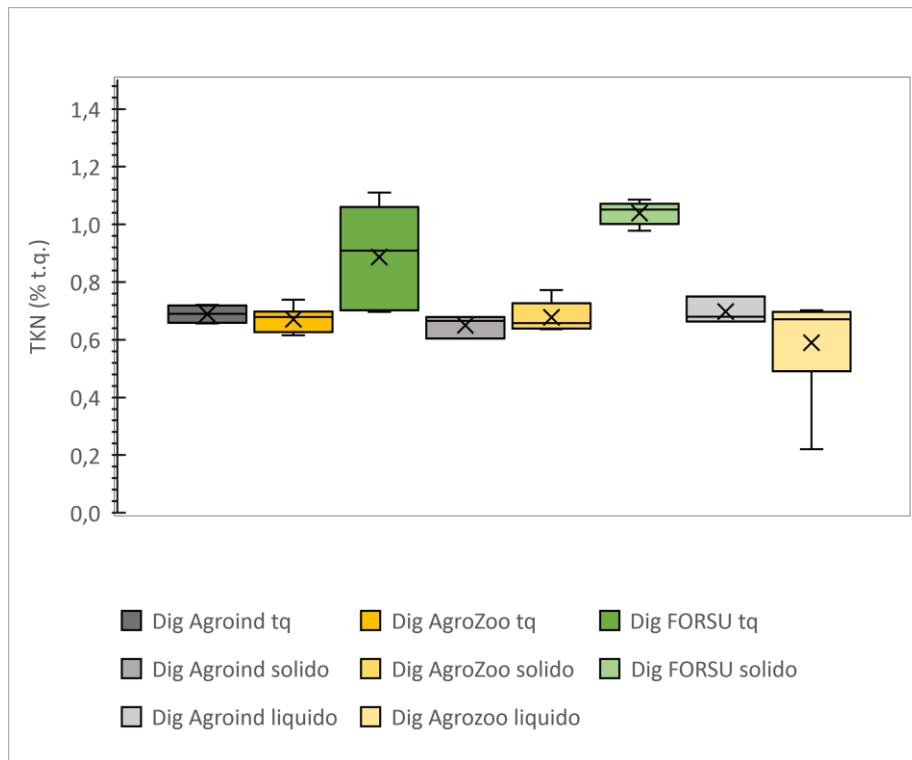


Figura 34 - Contenuto di azoto totale (TKN) in percentuale sul tal quale, per le tre categorie di digestato (da FORSU, agrozootecnici e agroindustriali) tal quali, solidi e liquidi

4.5 Campioni matrici da FORSU

In questo paragrafo viene posta l'attenzione su 36 campioni, riconducibili alla matrice FORSU, relativi a varie fasi della digestione anaerobica e del compostaggio (FORSU, digestati e compost). I 10 campioni di FORSU provengono da varie province della Regione Veneto e da siti di trasferimento di altre regioni, tutti gli altri invece sono relativi all'impianto di S.E.S.A.

Come già riportato, i campioni corrispondono a cicli di processo diversi, relativi a periodi temporali differenti e quindi i loro substrati d'origine non sono gli stessi. Non è stato possibile effettuare dei bilanci di massa e fare dei confronti puntuali a livello di processo lungo le varie fasi, ma solo di trarre delle evidenze generali.

Anche qui il confronto è stato basato su grafici *boxplot* e per comodità le differenti matrici sono state ordinate nei grafici in base alla loro collocazione nella filiera, partendo dal substrato d'alimentazione procedendo fino al prodotto finale (compost); anche per questi campioni sono state effettuate le stesse analisi statistiche condotte in precedenza.

4.5.1 Idrocarburi totali nell'intervallo C₁₀-C₄₀

Si può osservare nella **Figura 35** come gli idrocarburi siano già presenti all'inizio della filiera nei campioni di FORSU, anche se con valori piuttosto variabili (il relativo valore del coefficiente di variazione percentuale, CV%, è 58 %). Le medie dei campioni di FORSU, FORSU pompabile e digestato solido da FORSU non sono significativamente diverse tra di loro (gruppo a), mentre la media dei soli campioni di FORSU è significativamente diversa da quelle dei campioni di digestato all'uscita del digestore e del compost (gruppo b); le medie dei campioni di FORSU pompabile e di digestato solido da FORSU sono in una situazione intermedia (gruppo a,b) .

Nella **Figura 36**, riferita alle concentrazioni sul tal quale, le medie di tutte le tipologie di matrici della filiera non sono significativamente diverse (gruppo a): questa situazione si ripresenta anche nella successiva **Figura 37** che riporta il contenuto di idrocarburi normalizzato per quello di sostanza organica.

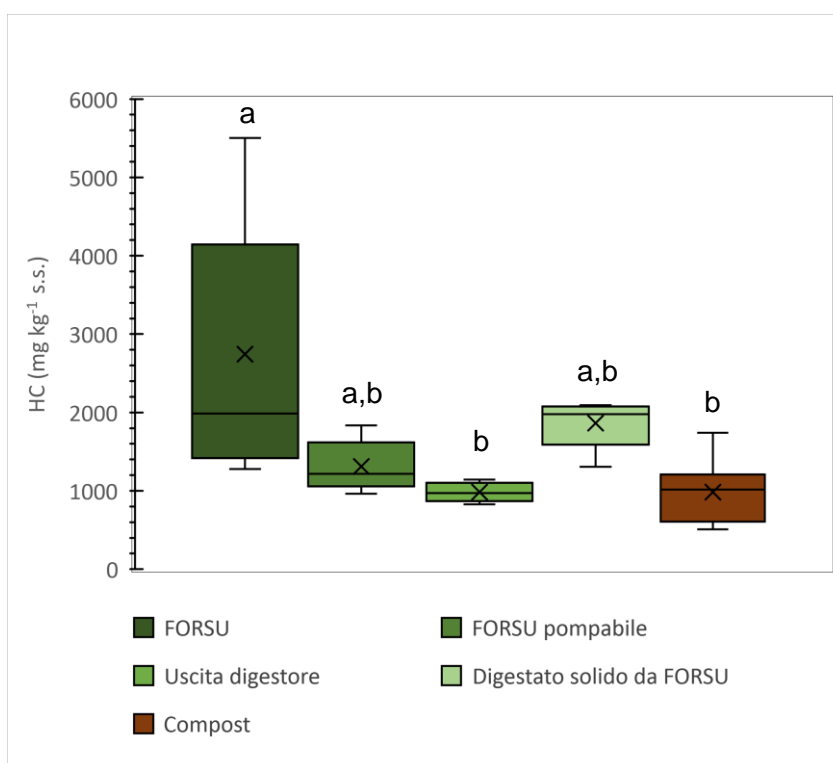


Figura 35 - Contenuto di idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ (HC, in mg kg⁻¹ di sostanza secca), nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi ($p \leq 0.05$)

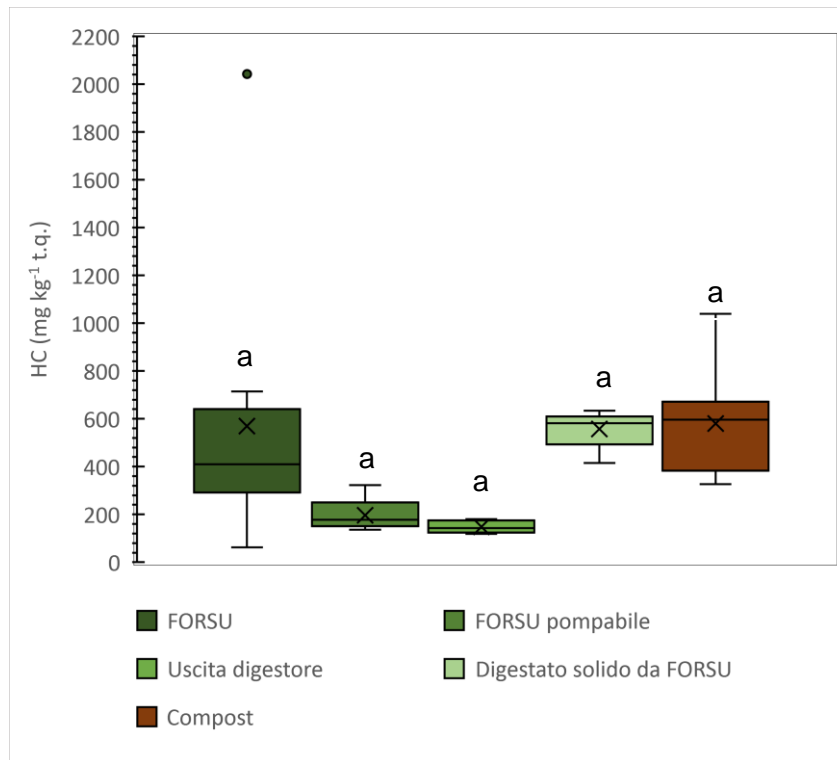


Figura 36 - Contenuto di idrocarburi totali C_{10} - C_{40} (HC, in mg kg^{-1} sul tal quale), nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi ($p \leq 0.05$)

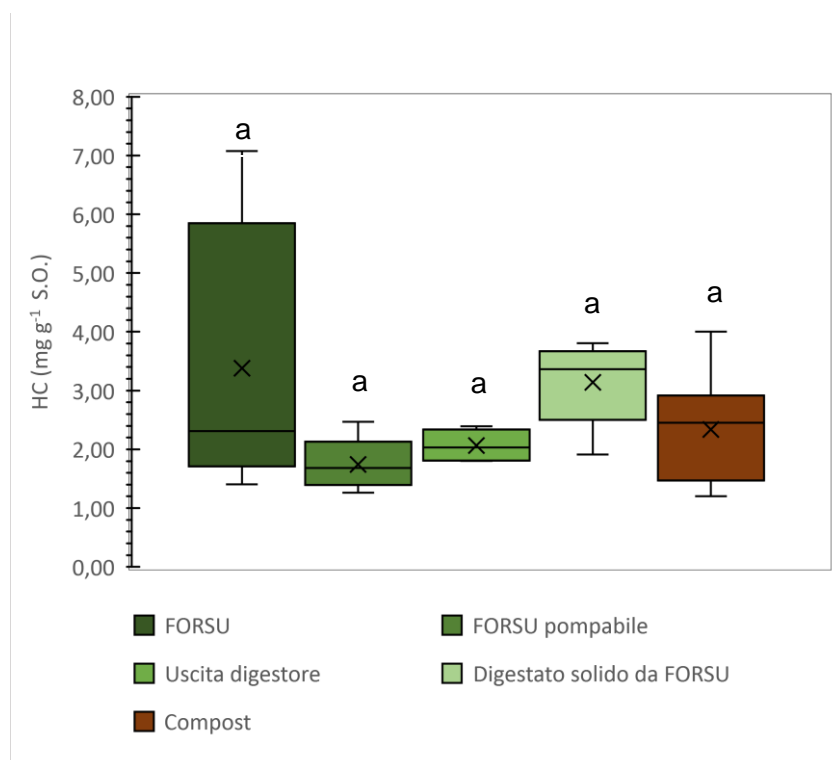


Figura 37 - Contenuto di idrocarburi totali C_{10} - C_{40} (HC) normalizzato per il contenuto di sostanza organica (mg g^{-1} , entrambi espressi su sostanza secca) per le varie categorie di matrici da FORSU considerate; lettere uguali indicano che non ci sono differenze significative tra i vari gruppi ($p \leq 0.05$)

4.5.2 Altri parametri

Il contenuto di sostanza secca è superiore nei campioni di compost, a causa alla perdita di acqua per evaporazione nel processo di compostaggio.

La percentuale di sostanza organica diminuisce lungo la filiera, specie in seguito ai processi di digestione anaerobica (digestato), in cui una sua quota viene trasformata in biogas dalle comunità microbiche, e di stabilizzazione aerobica (compost), dove vi è produzione di biossido di carbonio per mineralizzazione ad opera di microrganismi aerobi. Nella **Figura 40** si nota un aumento della concentrazione di azoto totale lungo la filiera.

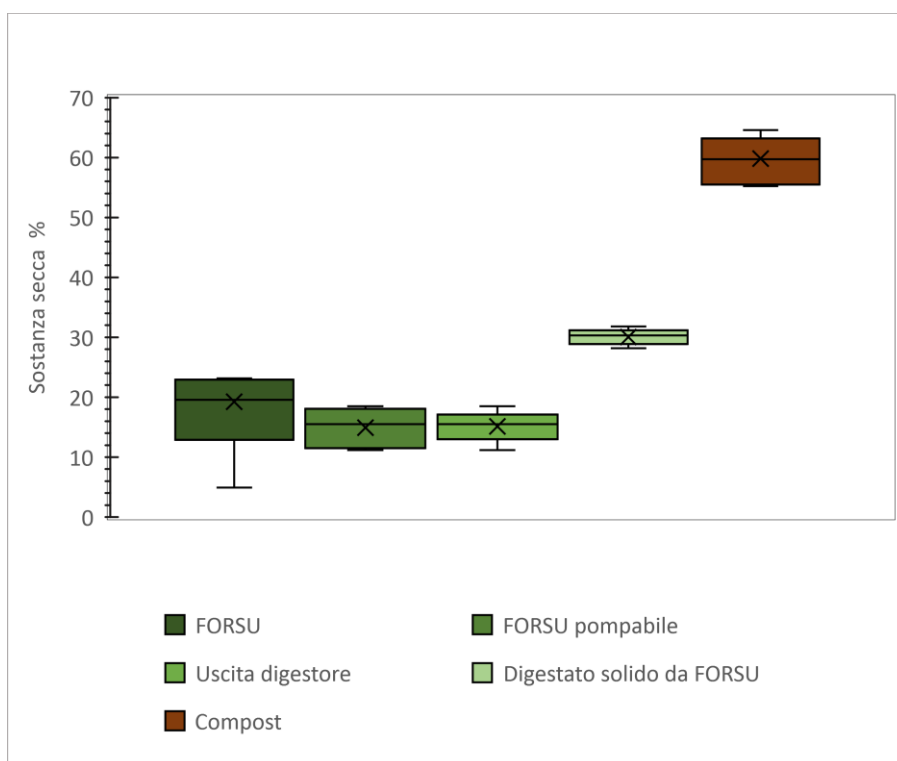


Figura 38 - Contenuto di sostanza secca percentuale, determinato a 105°C, per le varie categorie di matrici da FORSU considerate

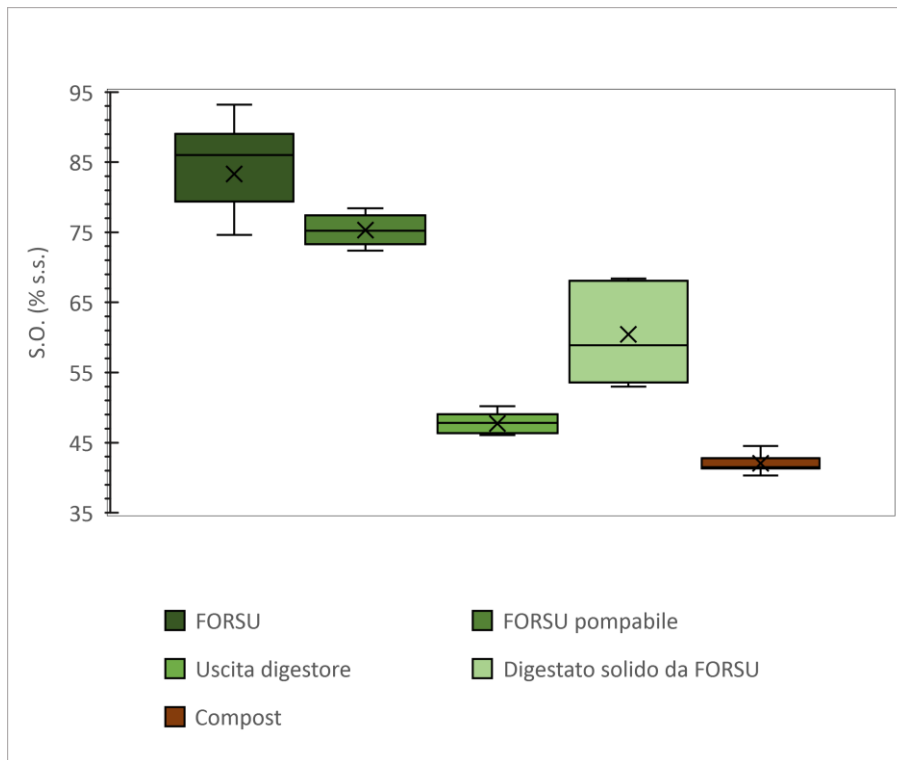


Figura 39 - Contenuto di sostanza organica (percentuale di sostanza secca), determinata a 550°C, nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate

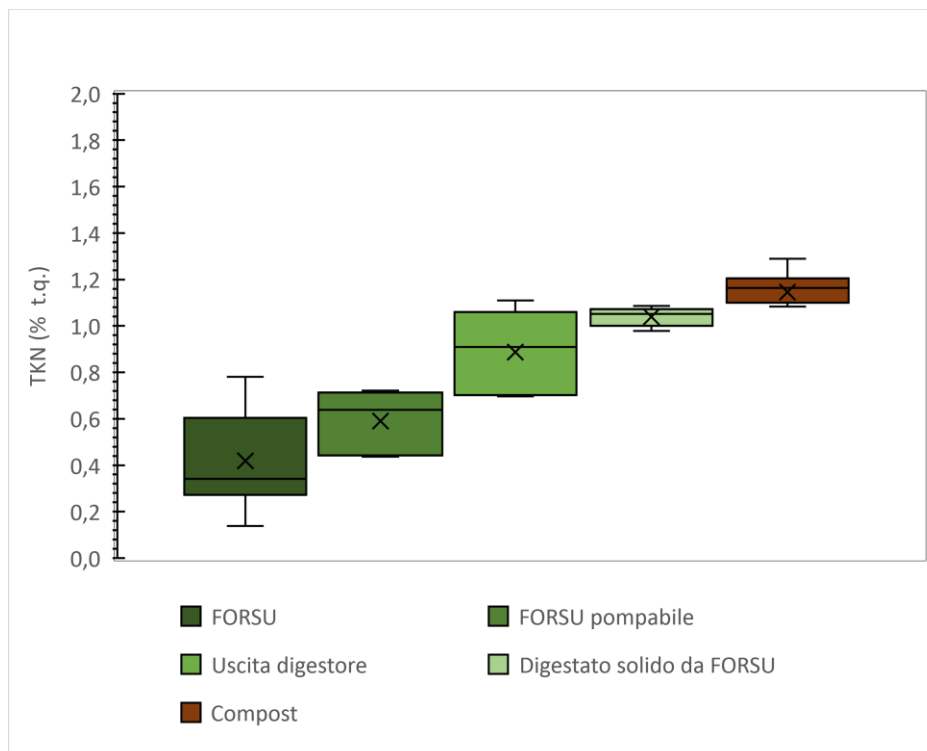


Figura 40 - Contenuto di azoto totale (TKN) in percentuale sul tal quale, nelle varie categorie di matrici da FORSU considerate

4.6 Profili di *n*-alcani nei campioni di FORSU

Data l'importanza della matrice FORSU, inizio della filiera di studio, ci si è focalizzati sul comprendere il profilo degli *n*-alcani in essa contenuti. Nella **Tabella 12** sono riportati i valori dei singoli *n*-alcani per i dieci campioni di FORSU a disposizione.

Tabella 12 - Valori in concentrazione (mg kg⁻¹ di sostanza secca) di ciascun n-alcane nei 10 campioni di FORSU provenienti da varie province della Regione Veneto e da siti trasferta di altre regioni; LOQ = 1 mg kg⁻¹

| CAMPIONE -> | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>n-alcane</i> | | | | | | | | | | |
| C-11 | < LOQ | < LOQ | 8 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| C-12 | 50 | 24 | 33 | 35 | 38 | 50 | 16 | 16 | 21 | 47 |
| C-13 | 20 | 24 | 41 | 9 | 43 | 50 | 32 | 37 | 37 | 75 |
| C-14 | 110 | 106 | 50 | 35 | 33 | 52 | 89 | 60 | 49 | 63 |
| C-15 | 250 | 142 | 58 | 42 | 48 | 62 | 76 | 51 | 93 | 145 |
| C-16 | 150 | 118 | 66 | 80 | 43 | 35 | 65 | 70 | 66 | 103 |
| C-17 | 180 | 83 | 58 | 35 | 54 | 31 | 121 | 54 | 91 | 149 |
| C-18 | 70 | 53 | 33 | 18 | 38 | 50 | 291 | 40 | 56 | 68 |
| C-19 | 220 | 106 | 66 | 97 | 52 | 72 | 841 | 60 | 52 | 280 |
| C-20 | 157 | 47 | 83 | 53 | 30 | 134 | 240 | 52 | 82 | 164 |
| C-21 | 110 | 65 | 33 | 27 | 38 | 8 | 122 | 34 | 64 | 78 |
| C-22 | 100 | 24 | 25 | 9 | 9 | 17 | 61 | 17 | 32 | 39 |
| C-23 | 110 | 71 | 33 | 27 | 28 | 33 | 122 | 34 | 64 | 78 |
| C-24 | 140 | 71 | 25 | 53 | 19 | 42 | 138 | 38 | 93 | 101 |
| C-25 | 350 | 343 | 83 | 71 | 113 | 134 | 321 | 89 | 169 | 205 |
| C-26 | 120 | 95 | 83 | 44 | 47 | 54 | 184 | 51 | 128 | 127 |
| C-27 | 250 | 284 | 116 | 88 | 113 | 151 | 382 | 106 | 169 | 244 |
| C-28 | 140 | 142 | 16 | 18 | 19 | 16 | 46 | 13 | 24 | 48 |
| C-29 | 390 | 213 | 66 | 62 | 85 | 100 | 229 | 111 | 121 | 175 |
| C-30 | 30 | 59 | 33 | 8 | 26 | 8 | 31 | 8 | 16 | 20 |
| C-31 | 350 | 130 | 66 | 71 | 113 | 134 | 306 | 100 | 161 | 195 |
| C-32 | 130 | 118 | 17 | 8 | 10 | 10 | 31 | 8 | 16 | 20 |
| C-33 | 410 | 296 | 100 | 71 | 85 | 134 | 306 | 84 | 161 | 195 |
| C-34 | 8 | 7 | 25 | 0 | 2 | 5 | 13 | 4 | 7 | 8 |
| C-35 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| C-36 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| C-37 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| C-38 | 20 | 17 | 11 | 0 | 10 | 11 | 31 | 8 | 16 | 20 |
| C-39 | 4 | 3 | < LOQ | < LOQ | 4 | 7 | 6 | 5 | 3 | 4 |
| Σ C ₁₁ -C ₃₉ mg kg ⁻¹ s.s. | 3869 | 2640 | 1230 | 960 | 1100 | 1400 | 4100 | 1150 | 1790 | 2650 |

La **Figura 41** riporta le percentuali di distribuzione dei singoli n -alcani sul totale. In ciascun campione gli n -alcani C_{11} , C_{35} , C_{36} , C_{37} hanno valori inferiori al limite di quantificazione, mentre i valori più elevati sono da imputare a C_{20} , C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} , C_{33} . Come già riportato, alcuni di essi sono composti caratteristici delle piante superiori (Vecchiato *et al.*, 2017).

Si può notare come gli n -alcani “C dispari” rappresentino la maggior parte del contenuto totale, ciò verrà evidenziato anche dal calcolo di alcuni indici tra cui l’OEP (*odd-over-even predominance*).

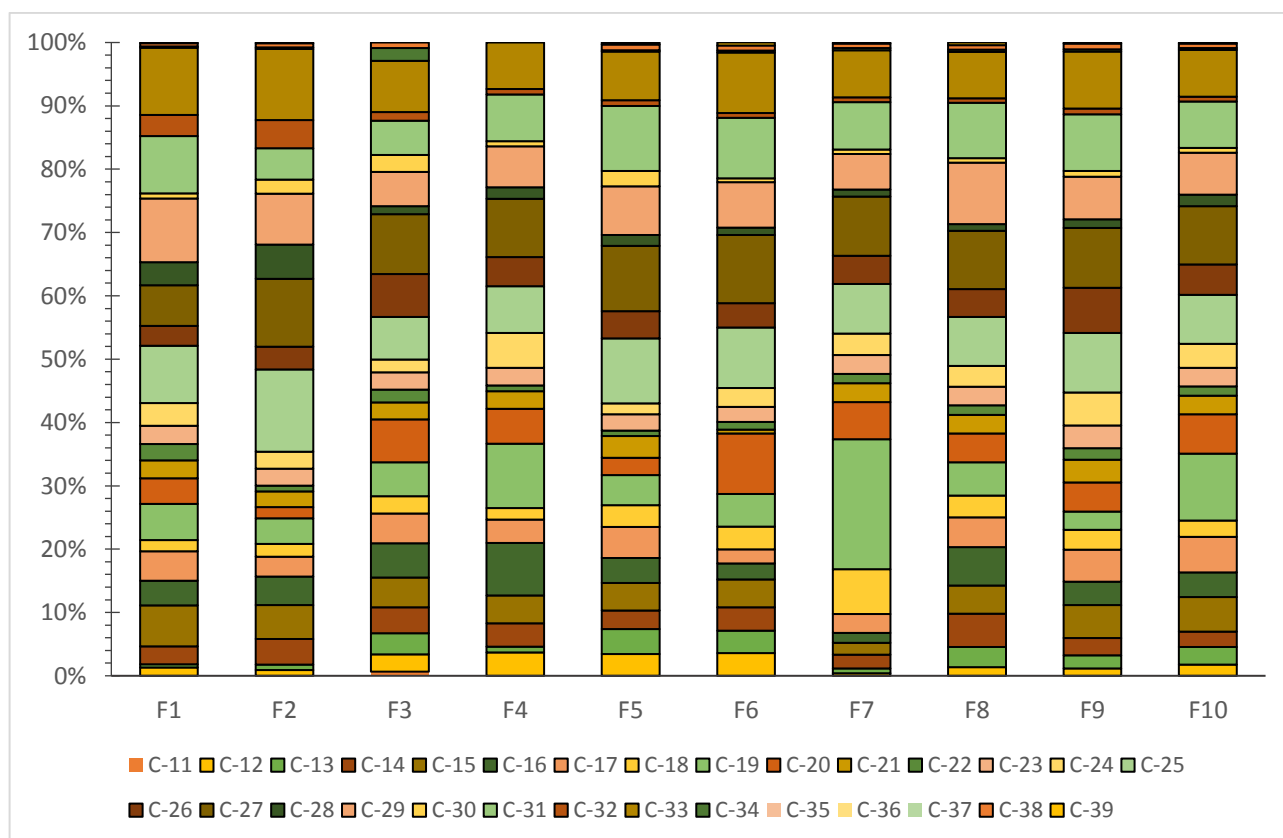


Figura 41 - Distribuzione in percentuale degli n-alcani (C₁₁-C₃₉) sulla quantità totale, determinata con GC-MS, nei dieci campioni di FORSU provenienti da varie province della Regione Veneto e da siti trasferta di altre regioni

4.7 Confronto tra sommatoria *n*-alcani e idrocarburi totali

Nei campioni analizzati la sommatoria dei singoli *n*-alcani non rappresenta la concentrazione totale degli idrocarburi C₁₀-C₄₀. Assumendo che i composti polari come grassi e oli animali e vegetali vengano tutti eliminati nella fase di purificazione dei campioni, la differenza tra i due valori sopracitati è da imputare ad altri idrocarburi ramificati e ciclici.

Questa discrepanza viene rappresentata con il colore più scuro nelle **figure 42-43**, si può osservare come si tratti di una quantità piuttosto rilevante (più del 20 % del totale) in tutti i campioni: nella FORSU, nel digestato solido e nel compost la media è del 23 %, mentre nella FORSU pompabile e nell'uscita digestore è del 27 %. In base alle analisi statistiche condotte in precedenza si può affermare che queste percentuali medie non sono significativamente diverse tra loro.

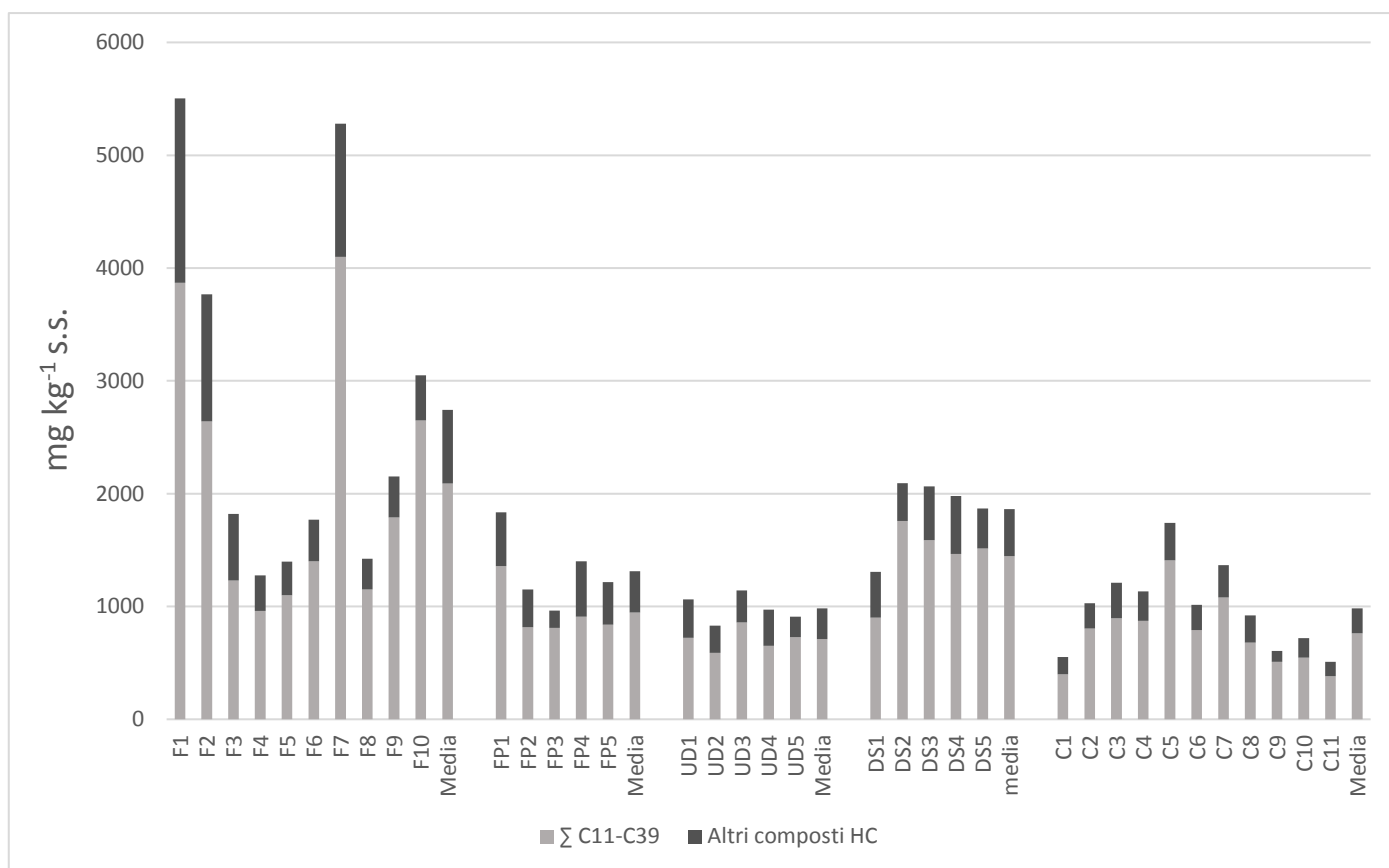


Figura 42 - Valore della sommatoria degli *n*-alcani e la quota aggiuntiva rappresentata da altri composti idrocarburici ramificati e ciclici, la cui somma è il contenuto degli idrocarburi totali C₁₀-C₄₀, relativi ai 36 campioni di matrici da FORSU (F= FORSU; C=Compost; FP= FORSU pompabile; UD= uscita digestore; DS= digestato solido)

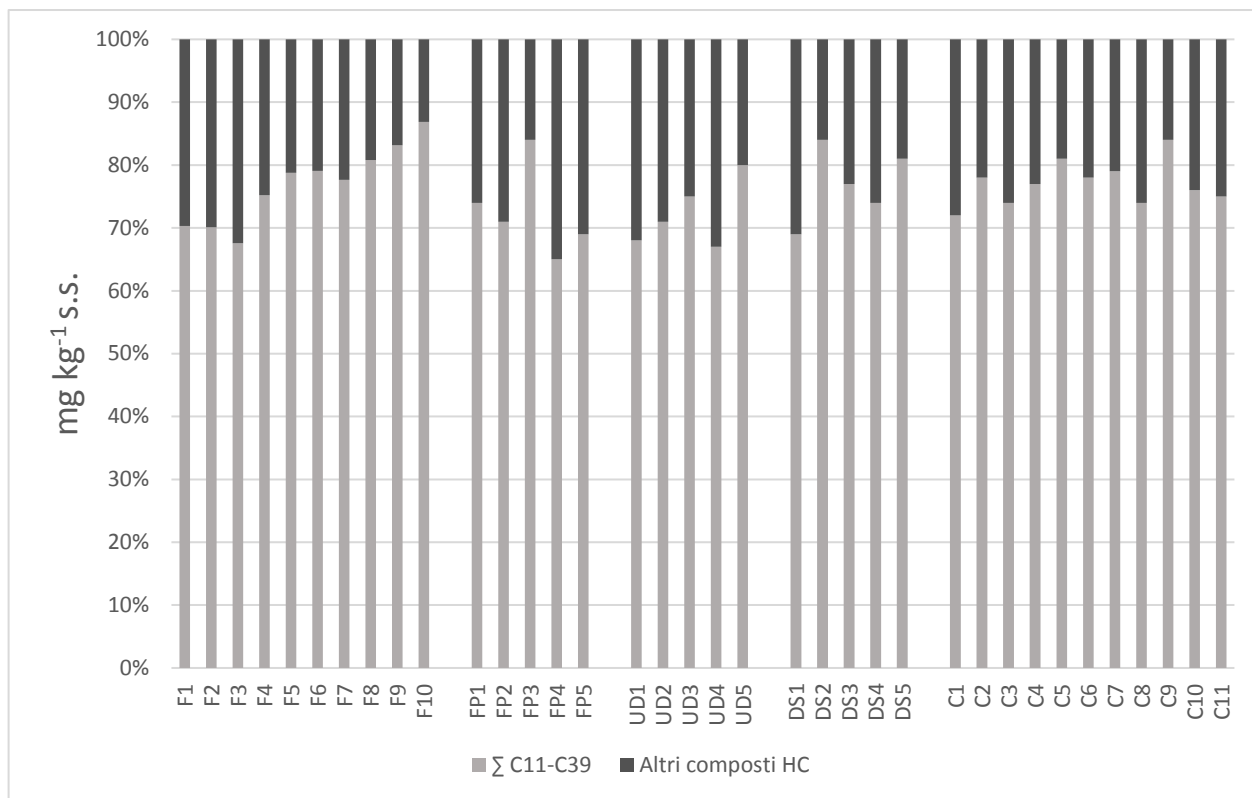


Figura 43 - Valore percentuale della sommatoria degli *n*-alcani e della quota aggiuntiva rappresentata da altri composti idrocarburici ramificati e ciclici sul totale del contenuto degli idrocarburi totali C₁₀-C₄₀, relativi ai 36 campioni di matrici da FORSU, (F= FORSU; C=Compost; FP= FORSU pompabile; UD= uscita digestore; DS= digestato solido)

4.8 Indici basati sugli *n*-alcani

Nei 36 campioni riconducibili alla matrice FORSU sono stati calcolati alcuni indici diagnostici per contribuire a discriminare l'origine degli idrocarburi presenti. Sono stati calcolati l'indice CPI (*Carbon Preference Index*) e il rapporto LMW/HMW (*Low Molecular Weight/High Molecular Weight*); il primo, già citato in precedenza in questo lavoro, è stato calcolato nell'intervallo C₂₅-C₃₃ più indicativo degli *input* vegetali mentre il secondo è il rapporto tra la frazione idrocarburica leggera e quella pesante. La frazione "leggera" è rappresentata dal *range* C₁₁-C₂₀ mentre quella "pesante" dal C₂₁-C₃₅.

I valori ottenuti sono stati raccolti nella **Tabella 13**, di seguito sono riportate le formule utilizzate:

$$CPI_{25-33} = \frac{1}{2} \left[\frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34}} \right]$$

$$\frac{LMW}{HMW} = \frac{\sum(C_{11} - C_{20})}{\sum(C_{21} - C_{35})}$$

Tabella 13 – Valori degli indici CPI_{25-35} e LMW/HMW calcolati per i 36 campioni di matrici da FORSU;
in rosso i valori relativi ai due campioni alterati con un'aggiunta di olio minerale

| Campione | LMW/HMW | CPI_{25-33} |
|----------|---------|---------------|
| F1 | 0,46 | 4,08 |
| F2 | 0,37 | 3,23 |
| F3 | 0,69 | 2,62 |
| F4 | 0,73 | 3,79 |
| F5 | 0,54 | 4,73 |
| F6 | 0,63 | 6,23 |
| F7 | 0,77 | 4,49 |
| F8 | 0,63 | 5,16 |
| F9 | 0,45 | 3,54 |
| F10 | 0,71 | 4,00 |
| C1 | 0,56 | 3,98 |
| C2 | 0,41 | 2,54 |
| C3 | 0,50 | 3,98 |
| C4 | 0,48 | 3,75 |
| C5 | 2,21 | 1,52 |
| C6 | 0,52 | 2,94 |
| C7 | 0,57 | 5,21 |
| C8 | 0,62 | 4,87 |
| C9 | 0,67 | 3,37 |
| C10 | 0,57 | 3,45 |
| C11 | 0,56 | 2,28 |
| FP1 | 0,44 | 1,36 |
| FP2 | 0,65 | 2,28 |
| FP3 | 0,35 | 1,97 |
| FP4 | 0,58 | 2,35 |
| FP5 | 0,43 | 3,31 |
| UD1 | 0,56 | 3,92 |
| UD2 | 0,50 | 4,27 |
| UD3 | 0,48 | 3,74 |
| UD4 | 0,43 | 2,98 |
| UD5 | 0,36 | 3,35 |
| DS1 | 0,42 | 3,34 |
| DS2 | 1,34 | 1,44 |
| DS3 | 0,50 | 3,47 |
| DS4 | 0,50 | 2,78 |
| DS5 | 0,53 | 3,35 |

Per comprendere la possibile origine degli idrocarburi è necessario seguire le indicazioni interpretative rinvenute in letteratura (Commendatore *et al.*, 2012; Vecchiato *et al.*, 2017), basate sul valore ottenuto degli indici stessi, contenute in **Tabella 14**:

*Tabella 14 - Indicazioni per l'interpretazione dei valori degli indici CPI₂₅₋₃₅ e LMW/HMW rinvenute in letteratura (Commendatore *et al.*, 2012; Vecchiato *et al.*, 2017)*

| INDICE | VALORE | SIGNIFICATO |
|----------------------|--------|---|
| LMW/HMW | > 1 | Da sversamenti di olio minerale |
| | < 1 | Di origine biogenica e/o derivanti da oli pesanti e degradati |
| CPI ₂₅₋₃₅ | > 1 | origine vegetale |
| | < 1 | origine petrolifera |

Per quasi tutti i 36 campioni considerati i valori del rapporto LMW/HWM sono inferiori ad 1 mentre i valori di CPI sono più variabili, con valori più elevati in alcuni campioni di FORSU e di compost; ciò è ragionevole e può essere spiegato dalla maggior presenza di *n*-alcani da residui vegetali in queste matrici. Questi valori fanno rientrare la quasi totalità dei campioni nel quadrante in basso a destra della **Figura 44**, che indica l'origine biogenica degli HC e come sorgente le piante superiori terrestri.

Gli unici due campioni "anomali", già segnalati in rosso nella **Tabella 13**, sono il C5 (compost) e il DS2 (digestato solido da FORSU). Essi rientrano nel quadrante in alto a destra a causa di valori più contenuti del CPI e valori più elevati del LMW/HMW (oltre l'unità). Quest'anomalia in realtà è artificiosa: i due campioni sono stati alterati attraverso l'aggiunta di olio motore esausto (un contributo di 200 mg kg⁻¹ s.s.) prima delle fasi di estrazione e di purificazione, similmente a quanto compiuto nel lavoro di M. Vecchiato (Vecchiato *et al.*, 2017). Questo ha provocato un cambiamento significativo nei rispettivi valori degli indici sopracitati e quindi uno *shift* della loro posizione rispetto a tutti gli altri campioni, ben visibile nella **Figura 44**.

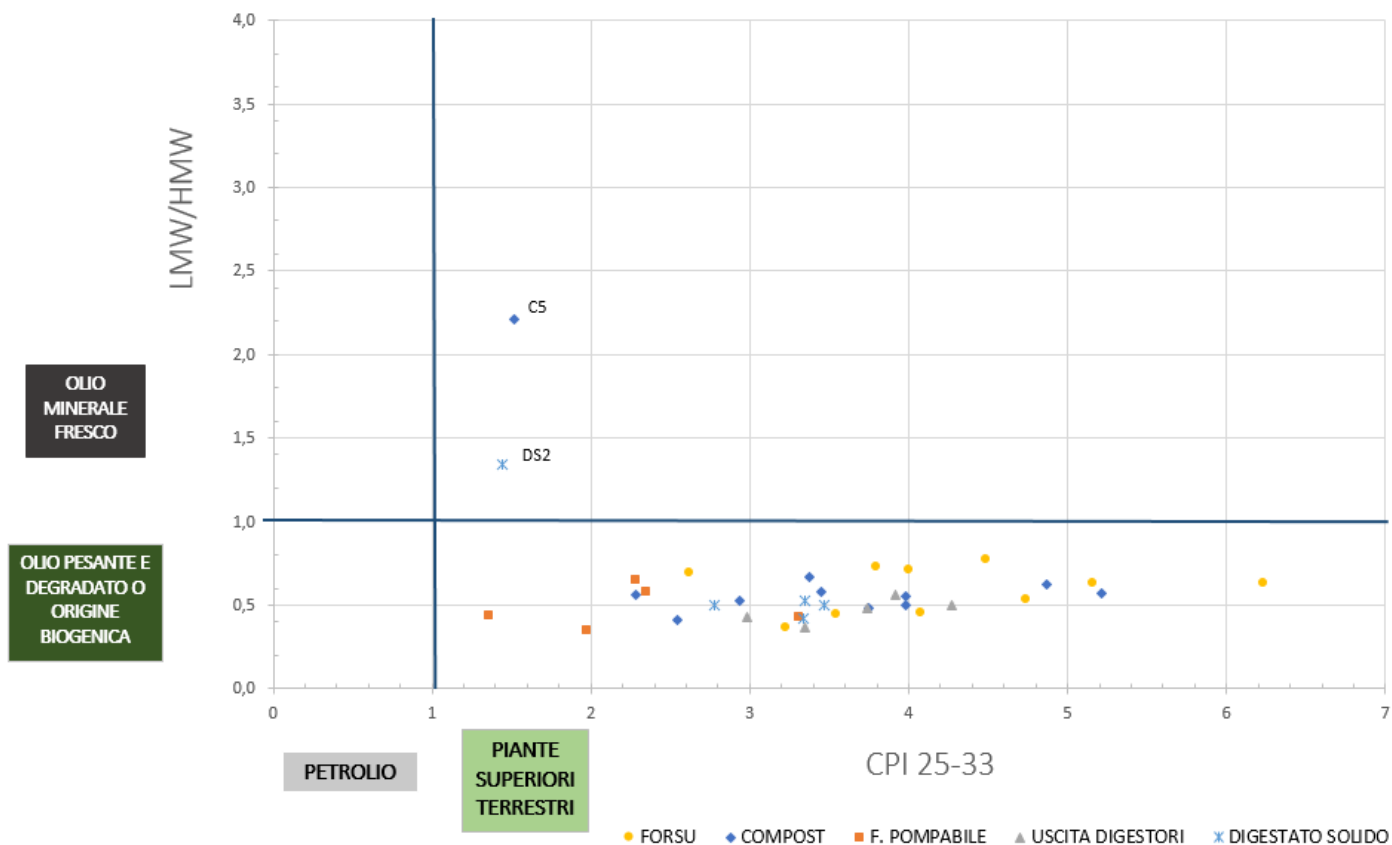


Figura 44 - Grafico dei due indici diagnostici, CPI_{25-33} e LMW/HMW , impiegati per determinare l'origine degli idrocarburi dei 36 campioni di matrici organiche da FORSU; ben visibili i due campioni alterati con un'aggiunta di olio esausto (effettuata prima delle fasi di estrazione e purificazione per l'analisi strumentale)

4.8.1 Confronto con altri indici in letteratura

Per ottenere prove aggiuntive sulla presunta origine biogenica degli HC presenti nei dieci campioni di FORSU, si è optato per la ricerca e il calcolo di altri indici basati sugli *n*-alcani. Essi sono stati ricavati da lavori riguardanti gli idrocarburi, anche se focalizzati su altri ambienti come i sedimenti marini e il suolo (Wang *et al.*, 2013; El Nembr *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2016; Jafarabadi *et al.*, 2017; Thomas *et al.*, 2021).

Tutte le indicazioni interpretative sono state raccolte nella **Tabella 15** e i valori calcolati sono stati riportati nella **Tabella 16**.

Il primo indice di questa rassegna è l'**ACL** (*Average Chain Length*), cioè la media pesata della distribuzione di lunghezza delle catene "C dispari", la cui formula è la seguente:

$$ACL = \frac{\sum[27(nC_{27}) + 29(nC_{29}) + 31(nC_{31}) + 33(nC_{33})]}{\sum[(nC_{27}) + (nC_{29}) + (nC_{31}) + (nC_{33})]}$$

In presenza di valori superiori a 28 viene indicata la presenza di materiale organico di origine terrigena; nessun campione è caratterizzato da un valore inferiore a 29,8.

Il secondo indice è l'**OEP** (*odd-over-even-predominance*), che valuta la predominanza degli *n*-alcani "C dispari" su quelli "C pari". Sono state individuate due formule di calcolo:

$$OEP = \frac{(nC_{21} + 6nC_{23} + nC_{25})}{4(nC_{22} + nC_{24})}$$

$$OEP \text{ (Thomas et al., 2021)} = \frac{(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})}{(nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})}$$

A livello interpretativo, valori maggiori di 1 suggeriscono la presenza di *n*-alcani derivati da cere vegetali, mentre valori inferiori di 1 sono tipici di *n*-alcani provenienti da diverse fonti, quali i prodotti della degradazione microbica di alto grado (Thomas *et al.*, 2021). Per la prima forma di calcolo, la media è di 1,6 con estremi 1,04 (FORSU 4) e 2,83 (FORSU 5); la media della seconda forma di calcolo (che considera C₂₆-C₃₂) è di 3,8 con estremi 2,23 (FORSU 2) e 5,87 (FORSU 6). Tutti i campioni sono caratterizzati da una predominanza dispari su pari, più o meno accentuata, maggiormente evidenziata dalla seconda forma di calcolo.

Un altro indice è il **C₂₇/C₃₁ ratio**, tratto dal lavoro di Y. Wang (Wang *et al.*, 2013) che tratta di *biomarkers* nei sedimenti. Il calcolo è basato semplicemente sul rapporto tra le concentrazioni di questi due *n*-alcani "C dispari": se il valore ottenuto è compreso tra 1 e 2 gli idrocarburi provengono da materiale organico. Quasi tutti i campioni, a parte l'F1 e l'F2 rientrano in questo *range*.

Segue l'UCM/R *n*-alcani, dove UCM sta per *unresolved complex mixture* (miscela complessa non risolta nel cromatogramma), cioè il rapporto tra i C₁₀-C₄₀ complessivi e la sommatoria degli *n*-alcani. Se i valori ottenuti sono maggiori di 2 si è di fronte ad una contaminazione da petrolio; il valore medio dei campioni è 1,3 con estremi 1,15 (FORSU 10) e 1,48 (FORSU 3), quindi in nessuno dei dieci campioni è presente una contaminazione petrolifera.

La formula dell'indice **NAR** (*Natural n-alkane Rate*), cioè il tasso degli *n*-alcani naturali, è contenuta nel lavoro di in A. El Nemr (El Nemr *et al.*, 2016) relativo agli *n*-alcani contenuti nei crostacei del mar Rosso.

$$\text{NAR} = \frac{\sum n\text{-alkanes}(C_{19-32}) - 2 \sum \text{even of } n\text{-alkanes}(C_{20-32})}{\sum n\text{-alkanes}(C_{19-32})}$$

Se il valore ottenuto è vicino allo zero si è in presenza di idrocarburi petroliferi o di petrolio greggio, mentre se è superiore a 0,3 gli idrocarburi presenti sono di origine terrigena o marina. La media dei campioni è 0,4 mentre gli estremi 0,26 (FORSU 3) – 0,56 (FORSU 5). È da notare come questo indice si basi in gran parte sullo stesso concetto di analisi della predominanza dei “C dispari” sui “C pari”.

L'indice **TAR** (*terrigenous/aquatic ratio*) è il rapporto tra il contributo del materiale organico terrigeno e quello “acquatico” delle alghe *in situ*, esso valuta l'importanza degli *input* terrigeni e tiene conto nella sua formula di soli *n*-alcani dispari:

$$\text{TAR} = \frac{(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})}{(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})}$$

La media dei campioni è di 1,6 con estremi 0,88 (FORSU 7) e 2,33 (FORSU 6), gran parte dei campioni ha valori superiori all'unità ciò conferma nuovamente l'elevato *input* terrigeno da parte di materiale organico vegetale.

Seguono due indici più semplici basati sul rapporto tra *n*-alcani terrigeni e *n*-alcani non terrigeni (da plancton). Le grandezze in gioco nelle formule sono sempre le stesse, si tratta infatti di varie “parti” di indici precedenti: la prevalenza di un contributo biogenico terrigeno è indicata per il primo indice da valori > 1, per il secondo da valori > 0,4.

$n\text{-}C_{29}/n\text{-}C_{17}$ media= 1,9 estremi: 1,14 (FORSU 3) – 3,25 (FORSU 6)

$n\text{-}C_{31}/n\text{-}C_{19}$ media= 1,4 estremi: 0,36 (FORSU 7) – 3,12 (FORSU 9)

Segue una serie di tre indici che sommano *n*-alcani caratteristici di una certa frazione, i valori di tali indici-somma andranno poi confrontati per comprendere quale sia la frazione prevalente.

$$\mathbf{PLK (Planktonic)} = (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + nC_{21})$$

$$\mathbf{TRE (Terrigenous)} = (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})$$

$$\mathbf{PETRO (Petrogenic)} = (nC_{12} + nC_{14} + nC_{16} + nC_{18} + nC_{20})$$

PLK cioè *Planktonic*, si tratta di una sommatoria di *n*-alcani dispari; la media nei campioni è di 425, gli estremi sono: 173 (FORSU 6) – 1161 (FORSU 7).

TRE cioè *Terrigenous*, è una sommatoria di altri *n*-alcani dispari; la media nei campioni è di 940, gli estremi sono: 389 (FORSU 4) – 1860 (FORSU 1).

PETRO cioè *Petrogenic*, è invece la sommatoria di *n*-alcani pari; la media nei campioni è di 353, gli estremi sono: 182 (FORSU 5) – 701 (FORSU 7).

In tutti i campioni predomina la frazione terrigena “**TRE**” in particolare su quella “**PETRO**”.

L’ultimo indice è l’**SC/LC** (*short chain/ long chain ratio*), che rapporta tra loro due *range* di *n*-alcani a catena “corta” e “lunga”, ed è molto simile all’LMW/HMW. La formula è la seguente:

$$\frac{SC}{LC} = \frac{\sum(C_{12} - C_{22})}{\sum(C_{23} - C_{33})}$$

La media nei campioni è di 0,7 e gli estremi sono 0,44 (FORSU 2) e 0,93 (FORSU 7); valori minori di uno identificano *input* di tipo terrigeno (Kumar *et al.*, 2016).

Tabella 15 - Schema riassuntivo degli indici diagnostici basati sugli *n*-alcani, rinvenuti in letteratura, con le relative indicazioni interpretative dell'origine degli idrocarburi (Wang et al., 2013; El Nemr et al., 2016; Kumar et al., 2016; Jafarabadi et al., 2017; Thomas et al., 2021)

| INDICE | VALORE | SIGNIFICATO |
|--|-----------|--|
| ACL (<i>Average Chain Length</i>) | > 28 | presenza di materiale organico di origine terrigena |
| OEP (<i>odd-over-even-predominance</i>) | > 1 | <i>n</i> -alcani derivati da cere vegetali |
| | < 1 | <i>n</i> -alcani da diverse fonti, es. prodotti della degradazione microbica |
| C ₂₇ /C ₃₁ ratio | 1 < X < 2 | idrocarburi da materiale organico |
| UCM/R <i>n</i> -alcani | > 2 | contaminazione da petrolio |
| NAR (<i>Natural n-alkane Rate</i>) | ≈ 0 | Idrocarburi petrogenici o petrolio greggio |
| | > 0,3 | Idrocarburi biogenici di provenienza terrigena o marina |
| TAR (<i>terrigenous/aquatic ratio</i>) | > 1 | <i>n</i> -alcani in prevalenza da <i>input</i> di materiale organico terrigeno |
| <i>n</i> -C ₂₉ / <i>n</i> -C ₁₇ | > 1 | prevalenza di <i>input</i> biogenico terrigeno |
| <i>n</i> -C ₃₁ / <i>n</i> -C ₁₉ | > 0,4 | |
| PLK (<i>Planktonic</i>) - TRE (<i>Terrigenous</i>) - PETRO (<i>Petrogenic</i>) | confronto | il valore più elevato indica l'origine prevalente degli idrocarburi presenti |
| SC/LC (<i>short chain/ long chain ratio</i>) | 1 < | <i>input</i> biogenici di origine terrigena |

Tabella 16 - Valori degli indici diagnostici basati sugli n-alcani rinvenuti in letteratura (Wang et al., 2013; El Nemr et al., 2016; Kumar et al., 2016; Jafarabadi et al., 2017; Thomas et al., 2021), calcolati per i 10 campioni di FORSU provenienti da varie province della Regione Veneto e da siti trasferta di altre regioni; in rosso i valori che non indicano un'origine biogenica degli idrocarburi

| CAMPIONE → | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 | Media |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| INDICE | | | | | | | | | | | |
| ACL | 30,31 | 29,95 | 29,86 | 29,85 | 29,86 | 29,97 | 29,88 | 29,81 | 30,02 | 29,84 | 29,94 |
| OEP | 1,17 | 2,20 | 1,58 | 1,04 | 2,83 | 1,46 | 1,48 | 1,48 | 1,24 | 1,34 | 1,58 |
| OEP (Thomas et al., 2021) | 3,33 | 2,23 | 2,34 | 3,74 | 3,87 | 5,87 | 4,21 | 5,00 | 3,32 | 3,78 | 3,77 |
| C_{27}/C_{31} ratio | 0,71 | 2,18 | 1,75 | 1,25 | 1,00 | 1,13 | 1,25 | 1,05 | 1,05 | 1,25 | 1,26 |
| UCM/Rn-alcani | 1,42 | 1,43 | 1,48 | 1,33 | 1,27 | 1,26 | 1,29 | 1,24 | 1,20 | 1,15 | 1,31 |
| NAR | 0,37 | 0,37 | 0,25 | 0,39 | 0,54 | 0,39 | 0,52 | 0,48 | 0,34 | 0,42 | 0,41 |
| TAR | 1,52 | 1,89 | 1,36 | 1,26 | 2,02 | 2,33 | 0,88 | 1,92 | 1,92 | 1,07 | 1,62 |
| $n-C_{29}/n-C_{17}$ | 2,17 | 2,57 | 1,14 | 1,75 | 1,57 | 3,25 | 1,89 | 2,06 | 1,33 | 1,18 | 1,89 |
| $n-C_{31}/n-C_{19}$ | 1,59 | 1,22 | 1,00 | 0,73 | 2,18 | 1,85 | 0,36 | 1,66 | 3,12 | 0,70 | 1,44 |
| PLK | 760 | 396 | 216 | 201 | 192 | 173 | 1161 | 199 | 299 | 652 | 425 |
| TRE | 1860 | 1336 | 465 | 389 | 537 | 687 | 1667 | 524 | 844 | 1093 | 940 |
| PETRO | 537 | 349 | 266 | 221 | 182 | 321 | 701 | 238 | 275 | 445 | 353 |
| SC/LC | 0,59 | 0,44 | 0,86 | 0,85 | 0,65 | 0,69 | 0,93 | 0,76 | 0,57 | 0,86 | 0,72 |

4.9 Discussione

4.9.1 Considerazioni generali

La matrice FORSU è caratterizzata da una composizione piuttosto variabile, essa dipende da fattori quali la tipologia degli scarti giornalieri (grandi utenze o utenze domestiche), le zone di ritiro e il periodo stagionale di raccolta. Per esempio, nella stagione estiva vi è un maggior consumo di frutta da pasto, che si riflette in una maggior presenza dei suoi scarti nella FORSU. Per quanto riguarda i dieci campioni di FORSU presi in esame in questo lavoro, l'eterogeneità della provenienza geografica si è rispecchiata in quella dei valori di concentrazione degli idrocarburi; è stata inoltre notata, durante la fase di preparazione dei campioni, la presenza di scarti organici piuttosto differenziati tra cui abbondanti residui vegetali (specialmente resti di frutta).

All'inizio del processo di compostaggio, nell'impianto di S.E.S.A, al digestato separato solido viene aggiunta una quota di scarti vegetali (ad alta componente cellulosica); ciò può contribuire ad influenzare i valori dei vari parametri analitici nella miscela ottenuta apportando, ad esempio, degli idrocarburi biogenici "aggiuntivi".

4.9.2 Campioni di digestato

Il confronto basato sul primo set di *boxplot* ha evidenziato una differenza significativa tra la media di concentrazione degli idrocarburi (C₁₀-C₄₀) dei campioni di digestato provenienti dai digestori alimentati con FORSU e quelle dei digestati di origine agrozootecnica e agroindustriale; ciò rafforza l'ipotesi di una presenza rilevante dei composti idrocarburi nella matrice FORSU.

C'è da considerare che alcuni componenti delle alimentazioni "AGRO", come i reflui zootecnici, hanno già subito dei processi metabolici (quali la digestione animale) che hanno alterato la loro composizione originale e potrebbero aver modificato sia il contenuto di sostanza organica che quello di idrocarburi. La matrice FORSU invece non è stata sottoposta a questi processi ed è composta in gran parte da scarti alimentari, ciò può comportare un contenuto iniziale più elevato di idrocarburi all'ingresso del processo di DA, che si riflette in una loro maggior presenza nei relativi campioni di digestato derivati rispetto ai digestati di alimentazione "AGRO" (Figure 29-30).

È ipotizzabile che gli idrocarburi presenti in quest'ultimi siano riconducibili alle catene di *n*-alcani più lunghe, resistenti quindi sia alla digestione animale (Malossini *et al.*, 1996) che al processo di digestione anaerobica. L'osservazione della successiva **Figura 31**, con i dati normalizzati per il contenuto di sostanza organica, rafforza la considerazione precedente poiché i digestati da FORSU sono nuovamente caratterizzati da medie di valori di HC significativamente diverse (più elevate) rispetto alle altre due alimentazioni.

4.9.3 Campioni matrici da FORSU

Il secondo set di *boxplot* è stato realizzato per osservare l'eventuale evoluzione dei composti nella filiera dei processi di digestione anaerobica e del compostaggio, pur tenendo presente che i campioni considerati non condividono lo stesso substrato d'alimentazione (si tratta di volumi di FORSU raccolti in date diverse) poiché sono relativi a cicli di processi differenti.

L'elevata concentrazione di idrocarburi nei campioni di FORSU (all'inizio della filiera) è stata imputata principalmente al materiale organico di origine vegetale contenuto nella matrice FORSU stessa (**Figura 35**), mentre l'ampia variabilità dei valori di concentrazione (evidenziata dall'elevato CV%) è stata attribuita alla già citata eterogeneità di quest'ultima.

Le medie dei valori di concentrazione degli HC delle varie tipologie di matrici della filiera non sono significativamente diverse, in particolare per i dati normalizzati per il contenuto di sostanza organica (**Figura 37**). Ciò è in disaccordo con le evidenze, presenti in letteratura, di una capacità di utilizzo e di degradazione degli idrocarburi (in particolare degli *n*-alcani) da parte di comunità microbiche in condizioni anaerobiche con la produzione di metano a carico di microrganismi metanigeni (Siddique *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2021). Inoltre, i valori di concentrazione degli HC nei campioni di compost possono diminuire all'aumentare del grado di maturazione di questa matrice ed essere influenzati da contributi provenienti da sorgenti batteriche e fungine, come riportato nel lavoro di R. Spaccini (Spaccini e Piccolo, 2007). Tuttavia, i processi di digestione anaerobica e di compostaggio sembrano non aver influenzato in modo significativo il contenuto di idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ nei campioni studiati.

4.9.4 Determinazione *n*-alcani e indici diagnostici

La determinazione dei singoli *n*-alcani, nei campioni di FORSU, ha evidenziato la maggior presenza di molecole ad elevato numero di atomi di carbonio, in prevalenza “C dispari”, caratteristica del materiale organico vegetale (Vecchiato *et al.*, 2017; Bliedtner *et al.*, 2018). Ciò si distingue dalla presenza in rapporto paritetico delle molecole “C pari” e “C dispari” tipico degli *n*-alcani di origine petrogenica (Rizzo *et al.*, 2021). Inoltre, alcuni tra gli *n*-alcani più pesanti (C₃₅, C₃₆, C₃₇) sono caratterizzati da valori inferiori al limite di quantificazione (LOQ): si tratta di molecole tipicamente non sintetizzate dalle piante superiori; ciò rafforza l’ipotesi dell’origine biogenica degli idrocarburi presenti.

I composti ramificati e ciclici, che costituiscono la differenza tra il valore degli idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ e la sommatoria degli *n*-alcani, sono presenti con percentuali significativamente non diverse nei 36 campioni di matrici organiche da FORSU. Come osservato in precedenza, i processi collegati alla filiera di studio non influenzano in modo significativo il contenuto di idrocarburi, per cui si può ipotizzare come anche il rapporto percentuale tra gli *n*-alcani e gli altri idrocarburi non venga modificato. Questo andrebbe in disaccordo con le evidenze di una degradazione di tipo gerarchico dei composti idrocarburici, con la precedenza per i composti lineari e quelli a catena più corta, riportate da C. Thomas (Thomas *et al.*, 2021) per il suolo e da M. Kolukirik (Kolukirik *et al.*, 2011) per i sedimenti marini. Tuttavia, è da considerare che quest’ultimi sono ambienti naturali, estremamente complessi per la presenza di un numero molto elevato di variabili, al contrario della filiera di studio, che comprende un ambiente anaerobico “artificiale” strettamente controllato (interno del digestore) con ceppi selezionati di microrganismi e un successivo ambiente aerobico (processo di compostaggio) probabilmente non in grado di creare le condizioni adatte per una degradazione dei vari composti idrocarburici.

Nella **Figura 44** sono riportati i valori dei due indici diagnostici CPI₂₅₋₃₅ e LMW/HMW per ciascuno dei 36 campioni già considerati; quasi tutti rientrano nell’area del grafico indicante l’origine biogenica degli HC da piante superiori terrestri. Le uniche eccezioni sono i due campioni (C5 e DS2) a cui è stata aggiunta, prima delle fasi di estrazione e di purificazione, una certa quantità di olio motore esausto; ciò ha simulato uno sversamento di prodotti di origine petrolifera che è andato a sommarsi al preesistente contenuto di HC.

Non sono noti gli effetti di una contaminazione artificiale del materiale organico prima che quest'ultimo venga destinato ai processi di digestione anaerobica o di compostaggio, poiché si tratta di un'operazione irrealizzabile sia per le quantità necessarie che per i potenziali problemi sulla conduzione ottimale degli impianti; inoltre, uno studio in scala di laboratorio potrebbe rivelarsi non significativo a causa delle ridotte quantità in gioco rispetto alla scala reale.

La "contaminazione artificiale" ha modificato nei due campioni il valore dell'indice LMW/HMW (aumentandolo oltre l'unità) e ha condotto alla diminuzione del valore dell'indice CPI₂₅₋₃₅. Ciò ha permesso di verificare la capacità dell'analisi basata sugli indici sopracitati di rilevare e discriminare l'origine dei composti idrocarburici, anche distinguendo sorgenti miste, presenti nei campioni studiati escludendone infine l'origine petrogenica (Vecchiato et al., 2017).

I valori dell'indice CPI₂₅₋₃₅ per i vari gruppi di campioni sono piuttosto interessanti: i valori medi più elevati sono stati riscontrati nelle matrici FORSU e compost. La prima situazione è ragionevole in quanto si tratta del substrato di partenza, non ancora avviato al processo di DA e quindi ricco di sostanza organica vegetale "fresca"; la seconda invece può fornire un'evidenza sul contributo di HC del materiale vegetale aggiunto per condurre il processo di compostaggio.

Il calcolo di ulteriori indici rinvenuti in letteratura, sempre basati sugli *n*-alcani ma sviluppati su altre matrici come i sedimenti marini, ha permesso di ottenere delle prove ulteriori sull'origine biogenica vegetale degli HC presenti nei dieci campioni di FORSU, in particolare grazie agli indici ACL, OEP, TAR e il TRE.

Tra tutti gli indici applicati, l' C_{27}/C_{31} ratio e l' $n-C_{31}/n-C_{19}$ hanno portato a conclusioni differenti in tre campioni: alcuni valori, secondo le relative indicazioni interpretative, non caratterizzavano gli HC presenti come di origine biogenica. Tuttavia, è probabile che si tratti di un'anomalia in quanto l'origine biogenica da materiale vegetale, o comunque l'assenza di HC petrogenici, viene ampiamente confermata dai valori di tutti gli altri indici. Complessivamente, il calcolo della rassegna di indici aggiuntivi (**Tabella 16**) rafforza ciò che emerge dall'analisi precedente basata sul CPI₂₅₋₃₅ e sull'LMW/HMW.

La FORSU è il substrato d'alimentazione comune nel processo di DA per tutti i campioni relativi all'impianto di S.E.S.A, perciò si ritiene che gli idrocarburi presenti nelle matrici digestato e compost derivino dal suo contributo iniziale (fortemente ritenuto di origine biogenica).

5 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati dei campioni provenienti dalla filiera della digestione anaerobica e del compostaggio; si tratta di matrici e processi rilevanti nel panorama dell'economia circolare.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che:

- ✓ tutti i campioni di digestato e compost, per i dati analizzati, sono conformi alle categorie “fertilizzante organico” e “ammendante organico” del Regolamento Europeo n. 1009/2019;
- ✓ fra i digestati confrontati, quelli da alimentazione a base di FORSU sono caratterizzati da un maggior contenuto di idrocarburi;
- ✓ nel processo di digestione anaerobica della FORSU vi è un consumo della sostanza organica mentre il contenuto di idrocarburi non viene influenzato in modo significativo;
- ✓ alcuni indici diagnostici (CPI₂₅₋₃₅ e LMW/HMW), basati sugli *n*-alcani, si sono rivelati degli strumenti utili per ottenere maggiori informazioni sull'origine degli idrocarburi presenti nei campioni.

In conclusione, in tutti i campioni studiati sono stati rilevati idrocarburi, fortemente ritenuti di origine biogenica, che non subiscono un'influenza da parte dei processi di digestione anaerobica e di compostaggio.

Allo scopo di giungere a risultati definitivi dello studio degli idrocarburi sarà necessario estendere lo studio ad un numero di campioni più ampio che interessino un maggior numero di annualità, per tener conto della naturale e ampia variabilità che caratterizza la frazione organica dei rifiuti provenienti dalla raccolta differenziata.

6 MATERIALE SUPPLEMENTARE

Tabella 17 - Valori (in percentuale) medi di tre prove del contenuto di sostanza secca e la deviazione standard per i 64 campioni in esame (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF= digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Sostanza secca % | CAMPIONE | Sostanza secca % |
|----------|------------------|----------|------------------|
| DAZ1-TQ | 11,6 ± 0,3 | DF5 | 30,5 ± 0,9 |
| DAZ2-L | 7,3 ± 0,2 | UD1 | 11,2 ± 0,3 |
| DAZ3-S | 22,5 ± 0,7 | UD2 | 15,5 ± 0,5 |
| DAZ4-TQ | 14,6 ± 0,4 | UD3 | 14,8 ± 0,4 |
| DAZ5-L | 7,5 ± 0,2 | UD4 | 18,5 ± 0,6 |
| DAZ6-S | 22,9 ± 0,7 | UD5 | 15,7 ± 0,5 |
| DAZ7-TQ | 11,6 ± 0,3 | C1 | 61,6 ± 1,8 |
| DAZ8-L | 6,2 ± 0,2 | C2 | 57,9 ± 1,7 |
| DAZ9-S | 23,6 ± 0,7 | C3 | 55,5 ± 1,7 |
| DAZ10-TQ | 13,6 ± 0,4 | C4 | 55,2 ± 1,7 |
| DAZ11-L | 7,7 ± 0,2 | C5 | 59,7 ± 1,8 |
| DAZ12-TQ | 10,2 ± 0,3 | C6 | 58,8 ± 1,8 |
| DAZ13-L | 6,2 ± 0,2 | C7 | 55,4 ± 1,7 |
| DAZ14-S | 23,8 ± 0,7 | C8 | 64,6 ± 1,9 |
| DAZ15-TQ | 14,6 ± 0,4 | C9 | 63,2 ± 1,9 |
| DAZ16-L | 9,6 ± 0,3 | C10 | 62,2 ± 1,9 |
| DAZ17-S | 21,1 ± 0,6 | C11 | 64,0 ± 1,9 |
| DAI1-TQ | 10,6 ± 0,3 | F1 | 9,9 ± 0,3 |
| DAI2-L | 7,6 ± 0,2 | F2 | 19,0 ± 0,6 |
| DAI3-S | 23,2 ± 0,7 | F3 | 22,9 ± 0,7 |
| DAI4-TQ | 9,3 ± 0,3 | F4 | 4,9 ± 0,1 |
| DAI5-L | 9,5 ± 0,3 | F5 | 23,1 ± 0,7 |
| DAI6-S | 24,1 ± 0,7 | F6 | 21,4 ± 0,6 |
| DAI7-TQ | 8,8 ± 0,3 | F7 | 38,7 ± 1,2 |
| DAI8-L | 6,2 ± 0,2 | F8 | 13,9 ± 0,4 |
| DAI9-TQ | 10,1 ± 0,3 | F9 | 18,7 ± 0,6 |
| DAI10-L | 7,9 ± 0,2 | F10 | 20,2 ± 0,6 |
| DAI11-S | 22,5 ± 0,7 | FP1 | 17,6 ± 0,5 |
| DF1 | 31,8 ± 1,0 | FP2 | 15,5 ± 0,5 |
| DF2 | 30,3 ± 0,9 | FP3 | 18,5 ± 0,6 |
| DF3 | 28,2 ± 0,8 | FP4 | 11,8 ± 0,4 |
| DF4 | 29,5 ± 0,9 | FP5 | 11,2 ± 0,3 |

Tabella 18 - Valori medi di tre prove del contenuto di sostanza organica (espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Sostanza organica % s.s. | CAMPIONE | Sostanza organica % s.s. |
|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| DAZ1-TQ | 76,0 ± 3,0 | DF5 | 53,0 ± 2,1 |
| DAZ2-L | 70,0 ± 2,8 | UD1 | 46,7 ± 1,9 |
| DAZ3-S | 84,0 ± 3,4 | UD2 | 46,1 ± 1,8 |
| DAZ4-TQ | 71,0 ± 2,8 | UD3 | 47,8 ± 1,9 |
| DAZ5-L | 69,0 ± 2,8 | UD4 | 47,9 ± 1,9 |
| DAZ6-S | 85,0 ± 3,4 | UD5 | 50,2 ± 2,0 |
| DAZ7-TQ | 71,0 ± 2,8 | C1 | 42,0 ± 1,7 |
| DAZ8-L | 68,0 ± 2,7 | C2 | 41,2 ± 1,6 |
| DAZ9-S | 80,0 ± 3,2 | C3 | 41,5 ± 1,7 |
| DAZ10-TQ | 71,0 ± 2,8 | C4 | 42,8 ± 1,7 |
| DAZ11-L | 69,0 ± 2,8 | C5 | 43,5 ± 1,7 |
| DAZ12-TQ | 67,0 ± 2,7 | C6 | 41,4 ± 1,7 |
| DAZ13-L | 67,0 ± 2,7 | C7 | 40,3 ± 1,6 |
| DAZ14-S | 86,0 ± 3,4 | C8 | 41,5 ± 1,7 |
| DAZ15-TQ | 74,0 ± 3,0 | C9 | 41,3 ± 1,7 |
| DAZ16-L | 69,0 ± 2,8 | C10 | 44,5 ± 1,8 |
| DAZ17-S | 86,0 ± 3,4 | C11 | 42,5 ± 1,7 |
| DAI1-TQ | 71,0 ± 2,8 | F1 | 93,2 ± 3,7 |
| DAI2-L | 70,0 ± 2,8 | F2 | 64,6 ± 2,6 |
| DAI3-S | 76,0 ± 3,0 | F3 | 86,9 ± 3,5 |
| DAI4-TQ | 70,0 ± 2,8 | F4 | 90,9 ± 3,6 |
| DAI5-L | 74,0 ± 3,0 | F5 | 81,2 ± 3,2 |
| DAI6-S | 83,0 ± 3,3 | F6 | 80,9 ± 3,2 |
| DAI7-TQ | 76,0 ± 3,0 | F7 | 74,6 ± 3,0 |
| DAI8-L | 66,0 ± 2,6 | F8 | 85,2 ± 3,4 |
| DAI9-TQ | 78,0 ± 3,1 | F9 | 88,4 ± 3,5 |
| DAI10-L | 75,0 ± 3,0 | F10 | 87,4 ± 3,5 |
| DAI11-S | 89,0 ± 3,6 | FP1 | 74,2 ± 3,0 |
| DF1 | 68,4 ± 2,7 | FP2 | 75,2 ± 3,0 |
| DF2 | 67,8 ± 2,7 | FP3 | 76,4 ± 3,1 |
| DF3 | 54,2 ± 2,2 | FP4 | 78,4 ± 3,1 |
| DF4 | 58,9 ± 2,4 | FP5 | 72,4 ± 2,9 |

Tabella 19 - Valori medi di tre prove del contenuto di azoto totale (TKN; espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Azoto totale (TKN) % s.s. | CAMPIONE | Azoto totale (TKN) % s.s. |
|----------|---------------------------|----------|---------------------------|
| DAZ1-TQ | 7,35 ± 0,22 | DF5 | 3,47 ± 0,10 |
| DAZ2-L | 9,62 ± 0,29 | UD1 | 6,22 ± 0,19 |
| DAZ3-S | 3,03 ± 0,09 | UD2 | 6,52 ± 0,20 |
| DAZ4-TQ | 7,09 ± 0,21 | UD3 | 6,14 ± 0,18 |
| DAZ5-L | 9,26 ± 0,28 | UD4 | 6,00 ± 0,18 |
| DAZ6-S | 3,37 ± 0,10 | UD5 | 4,50 ± 0,14 |
| DAZ7-TQ | 8,21 ± 0,25 | C1 | 1,76 ± 0,05 |
| DAZ8-L | 10,56 ± 0,32 | C2 | 1,90 ± 0,06 |
| DAZ9-S | 3,22 ± 0,10 | C3 | 1,58 ± 0,05 |
| DAZ10-TQ | 7,62 ± 0,23 | C4 | 2,05 ± 0,06 |
| DAZ11-L | 2,86 ± 0,09 | C5 | 1,99 ± 0,06 |
| DAZ12-TQ | 6,18 ± 0,19 | C6 | 2,05 ± 0,06 |
| DAZ13-L | 9,38 ± 0,28 | C7 | 2,10 ± 0,06 |
| DAZ14-S | 2,78 ± 0,08 | C8 | 1,95 ± 0,06 |
| DAZ15-TQ | 7,43 ± 0,22 | C9 | 1,90 ± 0,06 |
| DAZ16-L | 9,15 ± 0,27 | C10 | 1,78 ± 0,05 |
| DAZ17-S | 2,80 ± 0,08 | C11 | 2,01 ± 0,06 |
| DAI1-TQ | 6,68 ± 0,20 | F1 | 2,85 ± 0,09 |
| DAI2-L | 7,24 ± 0,22 | F2 | 1,48 ± 0,04 |
| DAI3-S | 2,77 ± 0,08 | F3 | 2,06 ± 0,06 |
| DAI4-TQ | 7,27 ± 0,22 | F4 | 2,81 ± 0,08 |
| DAI5-L | 8,00 ± 0,24 | F5 | 3,24 ± 0,10 |
| DAI6-S | 2,87 ± 0,09 | F6 | 2,59 ± 0,08 |
| DAI7-TQ | 8,33 ± 0,25 | F7 | 2,02 ± 0,06 |
| DAI8-L | 10,70 ± 0,32 | F8 | 1,79 ± 0,05 |
| DAI9-TQ | 6,50 ± 0,20 | F9 | 1,77 ± 0,05 |
| DAI10-L | 9,49 ± 0,28 | F10 | 1,74 ± 0,05 |
| DAI11-S | 2,66 ± 0,08 | FP1 | 4,00 ± 0,12 |
| DF1 | 3,42 ± 0,10 | FP2 | 4,12 ± 0,12 |
| DF2 | 3,47 ± 0,10 | FP3 | 3,90 ± 0,12 |
| DF3 | 3,47 ± 0,10 | FP4 | 3,80 ± 0,11 |
| DF4 | 3,47 ± 0,10 | FP5 | 3,90 ± 0,12 |

Tabella 20 - Valori medi di tre prove del contenuto di cadmio (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Cd (mg kg^{-1} s.s.) | CAMPIONE | Cd (mg kg^{-1} s.s.) |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| DAZ1-TQ | $0,30 \pm 0,03$ | DF5 | $0,50 \pm 0,06$ |
| DAZ2-L | $0,40 \pm 0,04$ | UD1 | $0,40 \pm 0,04$ |
| DAZ3-S | <LOQ | UD2 | $0,30 \pm 0,03$ |
| DAZ4-TQ | $0,40 \pm 0,04$ | UD3 | $0,60 \pm 0,07$ |
| DAZ5-L | $0,50 \pm 0,06$ | UD4 | $0,50 \pm 0,06$ |
| DAZ6-S | <LOQ | UD5 | $0,50 \pm 0,06$ |
| DAZ7-TQ | $0,40 \pm 0,04$ | C1 | $0,90 \pm 0,10$ |
| DAZ8-L | $0,60 \pm 0,07$ | C2 | $0,80 \pm 0,09$ |
| DAZ9-S | <LOQ | C3 | $0,80 \pm 0,09$ |
| DAZ10-TQ | $0,60 \pm 0,07$ | C4 | $0,60 \pm 0,07$ |
| DAZ11-L | $0,50 \pm 0,06$ | C5 | $0,80 \pm 0,09$ |
| DAZ12-TQ | $0,30 \pm 0,03$ | C6 | $0,50 \pm 0,06$ |
| DAZ13-L | $0,70 \pm 0,08$ | C7 | $0,40 \pm 0,04$ |
| DAZ14-S | <LOQ | C8 | $0,60 \pm 0,07$ |
| DAZ15-TQ | <LOQ | C9 | $0,50 \pm 0,06$ |
| DAZ16-L | $0,50 \pm 0,06$ | C10 | $0,30 \pm 0,03$ |
| DAZ17-S | <LOQ | C11 | $0,40 \pm 0,04$ |
| DAI1-TQ | <LOQ | F1 | <LOQ |
| DAI2-L | $0,30 \pm 0,03$ | F2 | <LOQ |
| DAI3-S | <LOQ | F3 | <LOQ |
| DAI4-TQ | $0,30 \pm 0,03$ | F4 | <LOQ |
| DAI5-L | <LOQ | F5 | <LOQ |
| DAI6-S | <LOQ | F6 | <LOQ |
| DAI7-TQ | $0,40 \pm 0,04$ | F7 | <LOQ |
| DAI8-L | $0,60 \pm 0,07$ | F8 | <LOQ |
| DAI9-TQ | $0,30 \pm 0,03$ | F9 | <LOQ |
| DAI10-L | $0,30 \pm 0,03$ | F10 | <LOQ |
| DAI11-S | <LOQ | FP1 | $0,40 \pm 0,04$ |
| DF1 | $0,80 \pm 0,09$ | FP2 | $0,40 \pm 0,04$ |
| DF2 | $0,60 \pm 0,07$ | FP3 | $0,30 \pm 0,03$ |
| DF3 | $0,70 \pm 0,08$ | FP4 | $0,30 \pm 0,03$ |
| DF4 | $0,40 \pm 0,04$ | FP5 | $0,40 \pm 0,04$ |

Tabella 21 - Valori medi di tre prove del contenuto di cromo (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 5 mg kg^{-1} s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Cr (mg kg^{-1} s.s.) | CAMPIONE | Cr (mg kg^{-1} s.s.) |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| DAZ1-TQ | <LOQ | DF5 | 20,00 ± 1,2 |
| DAZ2-L | 7,00 ± 0,42 | UD1 | 14,00 ± 0,84 |
| DAZ3-S | <LOQ | UD2 | 13,00 ± 0,78 |
| DAZ4-TQ | 12,00 ± 0,72 | UD3 | 12,00 ± 0,72 |
| DAZ5-L | 15,00 ± 0,90 | UD4 | 11,00 ± 0,66 |
| DAZ6-S | 6,00 ± 0,36 | UD5 | 13,00 ± 0,78 |
| DAZ7-TQ | 11,00 ± 0,66 | C1 | 23,00 ± 1,38 |
| DAZ8-L | 14,00 ± 0,84 | C2 | 31,00 ± 1,86 |
| DAZ9-S | 8,00 ± 0,48 | C3 | 32,00 ± 1,92 |
| DAZ10-TQ | 10,00 ± 0,60 | C4 | 30,00 ± 1,8 |
| DAZ11-L | 9,00 ± 0,54 | C5 | 24,00 ± 1,44 |
| DAZ12-TQ | 9,00 ± 0,54 | C6 | 11,00 ± 0,66 |
| DAZ13-L | 22,00 ± 1,32 | C7 | 12,00 ± 0,72 |
| DAZ14-S | 8,00 ± 0,48 | C8 | 18,00 ± 1,08 |
| DAZ15-TQ | 7,00 ± 0,42 | C9 | 21,00 ± 1,26 |
| DAZ16-L | 15,00 ± 0,90 | C10 | 19,00 ± 1,14 |
| DAZ17-S | 6,00 ± 0,36 | C11 | 20,00 ± 1,2 |
| DAI1-TQ | 10,00 ± 0,60 | F1 | <LOQ |
| DAI2-L | 10,00 ± 0,60 | F2 | <LOQ |
| DAI3-S | 6,00 ± 0,36 | F3 | <LOQ |
| DAI4-TQ | <LOQ | F4 | <LOQ |
| DAI5-L | <LOQ | F5 | <LOQ |
| DAI6-S | <LOQ | F6 | 8,00 ± 0,48 |
| DAI7-TQ | 11,00 ± 0,66 | F7 | <LOQ |
| DAI8-L | 13,00 ± 0,78 | F8 | <LOQ |
| DAI9-TQ | 5,00 ± 0,3 | F9 | <LOQ |
| DAI10-L | 6,00 ± 0,36 | F10 | <LOQ |
| DAI11-S | <LOQ | FP1 | 9,00 ± 0,54 |
| DF1 | 21,00 ± 1,26 | FP2 | 8,00 ± 0,48 |
| DF2 | 20,00 ± 1,20 | FP3 | 8,00 ± 0,48 |
| DF3 | 15,00 ± 0,90 | FP4 | 7,00 ± 0,42 |
| DF4 | 18,00 ± 1,08 | FP5 | 8,00 ± 0,48 |

Tabella 22 – Valori medi di tre prove del contenuto di mercurio (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Hg (mg kg^{-1} s.s.) | CAMPIONE | Hg (mg kg^{-1} s.s.) |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| DAZ1-TQ | <LOQ | DF5 | $0,58 \pm 0,06$ |
| DAZ2-L | <LOQ | UD1 | $0,32 \pm 0,03$ |
| DAZ3-S | <LOQ | UD2 | $0,33 \pm 0,03$ |
| DAZ4-TQ | <LOQ | UD3 | $0,33 \pm 0,03$ |
| DAZ5-L | <LOQ | UD4 | $0,33 \pm 0,03$ |
| DAZ6-S | <LOQ | UD5 | $0,33 \pm 0,03$ |
| DAZ7-TQ | <LOQ | C1 | <LOQ |
| DAZ8-L | <LOQ | C2 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ9-S | <LOQ | C3 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ10-TQ | <LOQ | C4 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ11-L | <LOQ | C5 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ12-TQ | <LOQ | C6 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ13-L | <LOQ | C7 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ14-S | <LOQ | C8 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ15-TQ | <LOQ | C9 | $0,24 \pm 0,02$ |
| DAZ16-L | <LOQ | C10 | $0,10 \pm 0,01$ |
| DAZ17-S | <LOQ | C11 | $0,20 \pm 0,02$ |
| DAI1-TQ | $0,10 \pm 0,01$ | F1 | <LOQ |
| DAI2-L | <LOQ | F2 | <LOQ |
| DAI3-S | <LOQ | F3 | <LOQ |
| DAI4-TQ | <LOQ | F4 | <LOQ |
| DAI5-L | <LOQ | F5 | <LOQ |
| DAI6-S | <LOQ | F6 | <LOQ |
| DAI7-TQ | <LOQ | F7 | <LOQ |
| DAI8-L | <LOQ | F8 | <LOQ |
| DAI9-TQ | <LOQ | F9 | <LOQ |
| DAI10-L | <LOQ | F10 | <LOQ |
| DAI11-S | <LOQ | FP1 | $0,23 \pm 0,02$ |
| DF1 | $0,51 \pm 0,05$ | FP2 | $0,20 \pm 0,02$ |
| DF2 | $0,58 \pm 0,06$ | FP3 | $0,20 \pm 0,02$ |
| DF3 | $0,58 \pm 0,06$ | FP4 | $0,20 \pm 0,02$ |
| DF4 | $0,58 \pm 0,06$ | FP5 | $0,20 \pm 0,02$ |

Tabella 23 – Valori medi di tre prove del contenuto di nichel (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 5 mg kg^{-1} s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Ni (mg kg^{-1} s.s.) | CAMPIONE | Ni (mg kg^{-1} s.s.) |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| DAZ1-TQ | $6,0 \pm 0,5$ | DF5 | $12,0 \pm 1,0$ |
| DAZ2-L | $8,0 \pm 0,6$ | UD1 | $9,0 \pm 0,7$ |
| DAZ3-S | <LOQ | UD2 | $11,0 \pm 0,9$ |
| DAZ4-TQ | $6,0 \pm 0,5$ | UD3 | $8,0 \pm 0,6$ |
| DAZ5-L | $9,0 \pm 0,7$ | UD4 | $8,0 \pm 0,6$ |
| DAZ6-S | <LOQ | UD5 | $10,0 \pm 0,8$ |
| DAZ7-TQ | $7,0 \pm 0,56$ | C1 | $16,0 \pm 1,3$ |
| DAZ8-L | $12,0 \pm 1,0$ | C2 | $17,0 \pm 1,4$ |
| DAZ9-S | <LOQ | C3 | $10,0 \pm 0,8$ |
| DAZ10-TQ | $8,0 \pm 0,6$ | C4 | $15,0 \pm 1,0$ |
| DAZ11-L | $8,0 \pm 0,6$ | C5 | $9,0 \pm 0,7$ |
| DAZ12-TQ | $6,0 \pm 0,5$ | C6 | $11,0 \pm 0,9$ |
| DAZ13-L | $18,0 \pm 1,4$ | C7 | $14,0 \pm 1,1$ |
| DAZ14-S | <LOQ | C8 | $10,0 \pm 0,8$ |
| DAZ15-TQ | $6,0 \pm 0,5$ | C9 | $18,0 \pm 1,4$ |
| DAZ16-L | $9,0 \pm 0,7$ | C10 | $15,0 \pm 1,2$ |
| DAZ17-S | <LOQ | C11 | $18,0 \pm 1,4$ |
| DAI1-TQ | $8,0 \pm 0,6$ | F1 | <LOQ |
| DAI2-L | $8,0 \pm 0,6$ | F2 | <LOQ |
| DAI3-S | <LOQ | F3 | <LOQ |
| DAI4-TQ | $8,0 \pm 0,6$ | F4 | <LOQ |
| DAI5-L | $8,0 \pm 0,6$ | F5 | <LOQ |
| DAI6-S | <LOQ | F6 | $7,0 \pm 0,6$ |
| DAI7-TQ | $7,0 \pm 0,6$ | F7 | <LOQ |
| DAI8-L | $10,0 \pm 0,8$ | F8 | <LOQ |
| DAI9-TQ | <LOQ | F9 | <LOQ |
| DAI10-L | $6,0 \pm 0,5$ | F10 | <LOQ |
| DAI11-S | <LOQ | FP1 | $6,0 \pm 0,5$ |
| DF1 | $14,0 \pm 1,1$ | FP2 | $5,0 \pm 0,4$ |
| DF2 | $11,0 \pm 0,9$ | FP3 | $7,0 \pm 0,6$ |
| DF3 | $10,0 \pm 0,8$ | FP4 | $6,0 \pm 0,5$ |
| DF4 | $10,0 \pm 0,8$ | FP5 | $4,0 \pm 0,3$ |

Tabella 24 - Valori medi di tre prove del contenuto di piombo (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; <LOQ sta ad indicare che il valore di concentrazione è inferiore al limite di quantificazione di 5 mg kg^{-1} s.s (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Pb (mg kg^{-1} s.s.) | CAMPIONE | Pb (mg kg^{-1} s.s.) |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| DAZ1-TQ | <LOQ | DF5 | 33 ± 2 |
| DAZ2-L | <LOQ | UD1 | 17 ± 2 |
| DAZ3-S | <LOQ | UD2 | 19 ± 2 |
| DAZ4-TQ | <LOQ | UD3 | 14 ± 2 |
| DAZ5-L | <LOQ | UD4 | 19 ± 2 |
| DAZ6-S | <LOQ | UD5 | 12 ± 1 |
| DAZ7-TQ | <LOQ | C1 | 31 ± 3 |
| DAZ8-L | <LOQ | C2 | 44 ± 5 |
| DAZ9-S | <LOQ | C3 | 40 ± 4 |
| DAZ10-TQ | <LOQ | C4 | 37 ± 4 |
| DAZ11-L | <LOQ | C5 | 25 ± 3 |
| DAZ12-TQ | <LOQ | C6 | 32 ± 4 |
| DAZ13-L | <LOQ | C7 | 25 ± 3 |
| DAZ14-S | <LOQ | C8 | 28 ± 3 |
| DAZ15-TQ | <LOQ | C9 | 27 ± 3 |
| DAZ16-L | <LOQ | C10 | 21 ± 2 |
| DAZ17-S | <LOQ | C11 | 24 ± 3 |
| DAI1-TQ | <LOQ | F1 | <LOQ |
| DAI2-L | <LOQ | F2 | <LOQ |
| DAI3-S | <LOQ | F3 | <LOQ |
| DAI4-TQ | <LOQ | F4 | <LOQ |
| DAI5-L | <LOQ | F5 | <LOQ |
| DAI6-S | <LOQ | F6 | <LOQ |
| DAI7-TQ | <LOQ | F7 | <LOQ |
| DAI8-L | <LOQ | F8 | <LOQ |
| DAI9-TQ | <LOQ | F9 | <LOQ |
| DAI10-L | <LOQ | F10 | <LOQ |
| DAI11-S | <LOQ | FP1 | 11 ± 1 |
| DF1 | 34 ± 4 | FP2 | 10 ± 1 |
| DF2 | 33 ± 4 | FP3 | 11 ± 1 |
| DF3 | 20 ± 2 | FP4 | 13 ± 1 |
| DF4 | 25 ± 3 | FP5 | 12 ± 1 |

Tabella 25 - Valori medi di tre prove del contenuto di rame (espresso come mg kg⁻¹ di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ 5 mg kg⁻¹ s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Cu (mg kg ⁻¹ s.s.) | CAMPIONE | Cu (mg kg ⁻¹ s.s.) |
|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| DAZ1-TQ | 52 ± 6 | DF5 | 132 ± 16 |
| DAZ2-L | 76 ± 9 | UD1 | 64 ± 8 |
| DAZ3-S | 20 ± 2 | UD2 | 65 ± 8 |
| DAZ4-TQ | 45 ± 5 | UD3 | 45 ± 5 |
| DAZ5-L | 53 ± 6 | UD4 | 33 ± 4 |
| DAZ6-S | 18 ± 2 | UD5 | 62 ± 7 |
| DAZ7-TQ | 57 ± 7 | C1 | 105 ± 13 |
| DAZ8-L | 54 ± 6 | C2 | 110 ± 13 |
| DAZ9-S | 25 ± 3 | C3 | 125 ± 15 |
| DAZ10-TQ | 75 ± 9 | C4 | 110 ± 13 |
| DAZ11-L | 77 ± 9 | C5 | 90 ± 11 |
| DAZ12-TQ | 81 ± 10 | C6 | 120 ± 14 |
| DAZ13-L | 112 ± 13 | C7 | 110 ± 13 |
| DAZ14-S | 42 ± 5 | C8 | 84 ± 10 |
| DAZ15-TQ | 42 ± 5 | C9 | 110 ± 13 |
| DAZ16-L | 56 ± 7 | C10 | 120 ± 14 |
| DAZ17-S | 17 ± 2 | C11 | 130 ± 16 |
| DAI1-TQ | 47 ± 6 | F1 | 6 ± 1 |
| DAI2-L | 50 ± 6 | F2 | 8 ± 1 |
| DAI3-S | 21 ± 3 | F3 | 17 ± 2 |
| DAI4-TQ | 55 ± 7 | F4 | 6 ± 1 |
| DAI5-L | 50 ± 6 | F5 | 11 ± 1 |
| DAI6-S | 22 ± 3 | F6 | 25 ± 3 |
| DAI7-TQ | 50 ± 6 | F7 | 16 ± 2 |
| DAI8-L | 71 ± 9 | F8 | 6 ± 1 |
| DAI9-TQ | 37 ± 4 | F9 | 6 ± 1 |
| DAI10-L | 52 ± 6 | F10 | 6 ± 1 |
| DAI11-S | 16 ± 2 | FP1 | 45 ± 5 |
| DF1 | 124 ± 15 | FP2 | 44 ± 5 |
| DF2 | 114 ± 14 | FP3 | 43 ± 5 |
| DF3 | 120 ± 14 | FP4 | 41 ± 5 |
| DF4 | 118 ± 14 | FP5 | 38 ± 5 |

Tabella 26 - Valori medi di tre prove del contenuto di zinco (espresso come mg kg^{-1} di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; $\text{LOQ} = 5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ s.s.}$ (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | Zn ($\text{mg kg}^{-1} \text{ s.s.}$) | CAMPIONE | Zn ($\text{mg kg}^{-1} \text{ s.s.}$) |
|----------|---|----------|---|
| DAZ1-TQ | 302 ± 21 | DF5 | 390 ± 27 |
| DAZ2-L | 427 ± 30 | UD1 | 228 ± 16 |
| DAZ3-S | 90 ± 6 | UD2 | 211 ± 15 |
| DAZ4-TQ | 213 ± 15 | UD3 | 220 ± 15 |
| DAZ5-L | 276 ± 19 | UD4 | 230 ± 16 |
| DAZ6-S | 77 ± 5 | UD5 | 210 ± 15 |
| DAZ7-TQ | 280 ± 20 | C1 | 326 ± 23 |
| DAZ8-L | 310 ± 22 | C2 | 396 ± 28 |
| DAZ9-S | 98 ± 7 | C3 | 380 ± 27 |
| DAZ10-TQ | 446 ± 31 | C4 | 348 ± 24 |
| DAZ11-L | 120 ± 8 | C5 | 350 ± 25 |
| DAZ12-TQ | 341 ± 24 | C6 | 330 ± 23 |
| DAZ13-L | 463 ± 32 | C7 | 380 ± 27 |
| DAZ14-S | 179 ± 13 | C8 | 390 ± 27 |
| DAZ15-TQ | 204 ± 14 | C9 | 350 ± 25 |
| DAZ16-L | 265 ± 19 | C10 | 360 ± 25 |
| DAZ17-S | 68 ± 5 | C11 | 380 ± 27 |
| DAI1-TQ | 199 ± 14 | F1 | 18 ± 1 |
| DAI2-L | 222 ± 16 | F2 | 9 ± 1 |
| DAI3-S | 82 ± 6 | F3 | 22 ± 2 |
| DAI4-TQ | 237 ± 17 | F4 | 28 ± 2 |
| DAI5-L | 212 ± 15 | F5 | 29 ± 2 |
| DAI6-S | 135 ± 9 | F6 | 61 ± 4 |
| DAI7-TQ | 260 ± 18 | F7 | 20 ± 1 |
| DAI8-L | 367 ± 26 | F8 | 15 ± 1 |
| DAI9-TQ | 246 ± 17 | F9 | 15 ± 1 |
| DAI10-L | 338 ± 24 | F10 | 15 ± 1 |
| DAI11-S | 99 ± 7 | FP1 | 212 ± 15 |
| DF1 | 376 ± 26 | FP2 | 163 ± 11 |
| DF2 | 390 ± 27 | FP3 | 165 ± 12 |
| DF3 | 380 ± 27 | FP4 | 170 ± 12 |
| DF4 | 410 ± 27 | FP5 | 150 ± 11 |

Tabella 27 - Valori medi di tre prove del contenuto di fosforo (espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ = 50 mg kg⁻¹ s.s. cioè 0,005 % s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | P (% s.s.) | CAMPIONE | P (% s.s.) |
|----------|-------------|----------|-------------|
| DAZ1-TQ | 1,69 ± 0,08 | DF5 | 1,34 ± 0,07 |
| DAZ2-L | 2,3 ± 0,12 | UD1 | 0,74 ± 0,04 |
| DAZ3-S | 0,84 ± 0,04 | UD2 | 0,75 ± 0,04 |
| DAZ4-TQ | 1,63 ± 0,08 | UD3 | 0,7 ± 0,04 |
| DAZ5-L | 1,49 ± 0,07 | UD4 | 0,68 ± 0,03 |
| DAZ6-S | 1,05 ± 0,05 | UD5 | 0,76 ± 0,04 |
| DAZ7-TQ | 1,96 ± 0,10 | C1 | 0,67 ± 0,03 |
| DAZ8-L | 1,47 ± 0,07 | C2 | 0,89 ± 0,04 |
| DAZ9-S | 1,41 ± 0,07 | C3 | 0,9 ± 0,05 |
| DAZ10-TQ | 2,25 ± 0,11 | C4 | 0,88 ± 0,04 |
| DAZ11-L | 1,85 ± 0,09 | C5 | 0,87 ± 0,04 |
| DAZ12-TQ | 1,66 ± 0,08 | C6 | 0,91 ± 0,05 |
| DAZ13-L | 2,04 ± 0,10 | C7 | 0,78 ± 0,04 |
| DAZ14-S | 1,21 ± 0,06 | C8 | 0,74 ± 0,04 |
| DAZ15-TQ | 1,43 ± 0,07 | C9 | 0,89 ± 0,04 |
| DAZ16-L | 1,6 ± 0,08 | C10 | 0,91 ± 0,05 |
| DAZ17-S | 1,12 ± 0,06 | C11 | 0,84 ± 0,04 |
| DAI1-TQ | 1,72 ± 0,09 | F1 | 0,41 ± 0,02 |
| DAI2-L | 1,3 ± 0,07 | F2 | 0,17 ± 0,01 |
| DAI3-S | 1,06 ± 0,05 | F3 | 0,22 ± 0,01 |
| DAI4-TQ | 1,65 ± 0,08 | F4 | 0,23 ± 0,01 |
| DAI5-L | 1,2 ± 0,06 | F5 | 0,34 ± 0,02 |
| DAI6-S | 0,93 ± 0,05 | F6 | 0,4 ± 0,02 |
| DAI7-TQ | 1,73 ± 0,09 | F7 | 0,25 ± 0,01 |
| DAI8-L | 1,97 ± 0,10 | F8 | 0,25 ± 0,01 |
| DAI9-TQ | 1,36 ± 0,07 | F9 | 0,24 ± 0,01 |
| DAI10-L | 1,68 ± 0,08 | F10 | 0,22 ± 0,01 |
| DAI11-S | 0,9 ± 0,05 | FP1 | 0,64 ± 0,03 |
| DF1 | 1,17 ± 0,06 | FP2 | 0,62 ± 0,03 |
| DF2 | 1,31 ± 0,07 | FP3 | 0,65 ± 0,03 |
| DF3 | 1,2 ± 0,06 | FP4 | 0,71 ± 0,04 |
| DF4 | 1,15 ± 0,06 | FP5 | 0,62 ± 0,03 |

Tabella 28 - Valori medi di tre prove del contenuto di potassio (espresso come percentuale di sostanza secca) e la deviazione standard per i 64 campioni in esame; LOQ = 50 mg kg⁻¹ s.s. cioè 0,005 % s.s. (DAZ= digestato agrozootecnico; DAI= digestato agroindustriale; DF=digestato da FORSU solido; UD= uscita digestore-digestato da FORSU tal quale; C=compost; F= FORSU ; FP= FORSU pompabile; TQ= tal quale; L=separato liquido; S= separato solido)

| CAMPIONE | K (% s.s.) | CAMPIONE | K (% s.s.) |
|----------|-------------|----------|--------------|
| DAZ1-TQ | 4,76 ± 0,24 | DF5 | 2,18 ± 0,11 |
| DAZ2-L | 6,4 ± 0,32 | UD1 | 9,36 ± 0,47 |
| DAZ3-S | 2,02 ± 0,10 | UD2 | 10,1 ± 0,51 |
| DAZ4-TQ | 5,66 ± 0,28 | UD3 | 9,87 ± 0,49 |
| DAZ5-L | 6,75 ± 0,34 | UD4 | 9,95 ± 0,50 |
| DAZ6-S | 2,56 ± 0,13 | UD5 | 10,07 ± 0,50 |
| DAZ7-TQ | 5,68 ± 0,28 | C1 | 2,38 ± 0,12 |
| DAZ8-L | 4,96 ± 0,25 | C2 | 2,66 ± 0,13 |
| DAZ9-S | 1,98 ± 0,10 | C3 | 2,71 ± 0,14 |
| DAZ10-TQ | 6,48 ± 0,32 | C4 | 2,54 ± 0,13 |
| DAZ11-L | 6,38 ± 0,32 | C5 | 2,45 ± 0,12 |
| DAZ12-TQ | 5,23 ± 0,26 | C6 | 2,61 ± 0,13 |
| DAZ13-L | 6,82 ± 0,34 | C7 | 2,57 ± 0,13 |
| DAZ14-S | 2,27 ± 0,11 | C8 | 2,47 ± 0,12 |
| DAZ15-TQ | 6,29 ± 0,31 | C9 | 2,78 ± 0,14 |
| DAZ16-L | 6,9 ± 0,35 | C10 | 2,64 ± 0,13 |
| DAZ17-S | 2,33 ± 0,12 | C11 | 2,58 ± 0,13 |
| DAI1-TQ | 4,64 ± 0,23 | F1 | 1,38 ± 0,07 |
| DAI2-L | 5,3 ± 0,27 | F2 | 1,34 ± 0,07 |
| DAI3-S | 2,07 ± 0,10 | F3 | 1,06 ± 0,05 |
| DAI4-TQ | 4,96 ± 0,25 | F4 | 0,59 ± 0,03 |
| DAI5-L | 5,34 ± 0,27 | F5 | 4,1 ± 0,21 |
| DAI6-S | 2,1 ± 0,11 | F6 | 2,77 ± 0,14 |
| DAI7-TQ | 4,95 ± 0,25 | F7 | 1,9 ± 0,10 |
| DAI8-L | 5,73 ± 0,29 | F8 | 1,47 ± 0,07 |
| DAI9-TQ | 4,32 ± 0,22 | F9 | 1,44 ± 0,07 |
| DAI10-L | 6,14 ± 0,31 | F10 | 1,51 ± 0,08 |
| DAI11-S | 2,2 ± 0,11 | FP1 | 4,78 ± 0,24 |
| DF1 | 2 ± 0,10 | FP2 | 5,63 ± 0,28 |
| DF2 | 2,13 ± 0,11 | FP3 | 5,5 ± 0,28 |
| DF3 | 2,14 ± 0,11 | FP4 | 5,57 ± 0,28 |
| DF4 | 2,01 ± 0,1 | FP5 | 5,64 ± 0,28 |

7 BIBLIOGRAFIA

- Berkowitz, N. (1997). *Fossil hydrocarbons: chemistry and technology*. Elsevier.
- Bliedtner, M., Schäfer, I. K., Zech, R., & von Suchodoletz, H. (2018). *Leaf wax n-alkanes in modern plants and topsoils from eastern Georgia (Caucasus)–implications for reconstructing regional paleovegetation*. *Biogeosciences*, 15(12), 3927-3936. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3927-2018>
- Bovolenta, S., Piasentier, E., & Malossini, F. (1994). *N-alkanes as markers in feeding trials*. Proceedings of EEC Workshop on Grazing Behaviour of Goats and Sheep, CIHEAM, Zaragoza, Spain, 29-38.
- Brändli, R. C., Bucheli, T. D., Kupper, T., Furrer, R., Stahel, W. A., Stadelmann, F. X., & Tarradellas, J. (2007). *Organic pollutants in compost and digestate*. *Journal of Environmental Monitoring* <https://doi.org/10.1039/b617101j>
- Brown, W., & Poon, T. (2014) *Introduzione alla chimica organica*. 5° edizione. Casa Editrice EdiSES, Napoli, Italia.
- Bush, R. T., & McInerney, F. A. (2013). *Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: implications for paleoecology and chemotaxonomy*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 161-179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>
- Cavallo, O., de la Rosa, J. M., González-Pérez, J. A., Knicker, H., Pezzolla, D., Gigliotti, G., & Provenzano, M. R. (2018). *Molecular characterization of digestates from solid-state anaerobic digestion of pig slurry and straw using analytical pyrolysis*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 134, 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.012>
- Cecchi, F., Battistoni, P., Pavan, P., Bolzonella, D., & Innocenti, L. (2005). *Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue*. APAT–Manuali e linee guida, 13.

- Cecchi, F., & Cavinato, C. (2015). *Anaerobic digestion of bio-waste: A mini-review focusing on territorial and environmental aspects*. *Waste Management & Research*, 33(5), 429-438. <https://doi.org/10.1177/0734242x14568610>
- Cheah, Y. K., Vidal-Antich, C., Dosta, J., & Mata-Álvarez, J. (2019). *Volatile fatty acid production from mesophilic acidogenic fermentation of organic fraction of municipal solid waste and food waste under acidic and alkaline pH*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35), 35509-35522. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05394-6>
- Commendatore, M. G., Nievas, M. L., Amin, O., & Esteves, J. L. (2012). *Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina)*. *Marine environmental research*, 74, 20-31. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2011.11.010>
- Dahl, M., Survo, S., Väitalo, P., Kabiersch, G., Alitalo, O.S., Penttinen, O.P., Rantalainen, A.L. (2019). *Identification of Toxicants from a Highly C10–C40-Contaminated Sediment Influenced by the Wood Industry: Petroleum Hydrocarbons or Biogenic Organic Compounds*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38 (5), 936–946 <https://doi.org/10.1002/etc.4380>
- El Nemr, A., Moneer, A. A., Ragab, S., & El Sikaily, A. (2016). *Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast*. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 42(2), 121-131. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.05.003>
- Fernández-González, J. M., Díaz-López, C., Martín-Pascual, J., & Zamorano, M. (2020). *Recycling Organic Fraction of Municipal Solid Waste: Systematic Literature Review and Bibliometric Analysis of Research Trends*. *Sustainability*, 12(11), 4798. <https://doi.org/10.3390/su12114798>
- Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bockenm N. M., & Hultink, E. J. (2017). *The Circular Economy – A new sustainability paradigm?*. *Journal of cleaner production*, 143, 757-768. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>

- Huang, Z., He, X., Nye, C., Bagley, D., Urynowicz, M., & Fan, M. (2021). *Effective anaerobic treatment of produced water from petroleum production using an anaerobic digestion inoculum from a brewery wastewater treatment facility*. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124348. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124348>
- ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. (2011). *Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C₁₂ in suoli contaminati*. Manuali e Linee Guida, n. 75/2011.
- Jafarabadi, A. R., Bakhtiari, A. R., Aliabadian, M., & Toosi, A. S. (2017). *Spatial distribution and composition of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in superficial sediments of the coral reefs of the Persian Gulf, Iran*. *Environmental Pollution*, 224, 195-223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.080>
- Kolukirik, M., Ince, O., & Ince, B. K. (2011). *Increment in anaerobic hydrocarbon degradation activity of halic bay sediments via nutrient amendment*. *Microbial ecology*, 61(4), 871-884. <https://doi.org/10.1007/s00248-011-9825-8>
- Kumar, K. S., Nair, S. M., Salas, P. M., Peter, K. P., & Kumar, C. S. R. (2016). *Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surface sediment of the Chitrapuzha River, South West India*. *Chemistry and Ecology*, 32(2), 117-135. <https://doi.org/10.1080/02757540.2015.1125890>
- Malossini, F., Bovolenta, S., Piasentier, E., Piras, C., & Martillotti, F. (1996). *Comparison of n-alkanes and chromium oxide methods for estimating herbage intake by grazing dairy cows*. *Animal Feed Science and Technology*, 61(1-4), 155-165. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(96\)00954-6](https://doi.org/10.1016/0377-8401(96)00954-6)
- Möller, K., & Müller, T. (2012). *Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review*. *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 242-257. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>

Pasqua, G., Abbate, G., Forni, C., & Acosta, A. T. (2011). *Botanica generale e diversità vegetale*. 2° edizione. Casa Editrice Piccin, Padova, Italia.

Regolamento del Parlamento Europeo e Consiglio (2019) n. 1009/2019 messa a disposizione sul mercato di prodotti fertilizzanti dell'UE. <http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1009/oj>

Rossi, F., (2019), Materiale didattico del corso “*Microbiologia applicata*”. Università Ca' Foscari Venezia.

Rizzo, D., Balicco, E., Collina, E.M., Rinaldi, L; Marmai, S., Carollo, A., Ponzoni, E., Volante, M. (2021). *Carbon Preference Index (CPI) e markers specifici: studi di caratterizzazione nella contaminazione ambientale da idrocarburi*. Workshop su: Siti Contaminati. Esperienze negli interventi di risanamento, 11-13 febbraio 2021, edizione digitale.

Seppälä, M., Pyykkönen, V., Väisänen, A., & Rintala, J. (2013). *Biomethane production from maize and liquid cow manure—Effect of share of maize, post-methanation potential and digestate characteristics*. *Fuel*, 107, 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.069>

Siddique, T., Penner, T., Semple, K., & Foght, J. M. (2011). *Anaerobic biodegradation of longer-chain n-alkanes coupled to methane production in oil sands tailings*. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5892-5899. <https://doi.org/10.1021/es200649t>

Schievano, A., Adani, F., Tambone, F., D'Imporzano, G., Scaglia, B., & Genevini, P. (2009). *What is the digestate?*.

Spaccini, R., & Piccolo, A. (2007). *Molecular characterization of compost at increasing stages of maturity. 1. Chemical fractionation and infrared spectroscopy*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(6), 2293-2302. <https://doi.org/10.1021/jf0625398>

Spaccini, R., & Piccolo, A. (2007). *Molecular characterization of compost at increasing stages of maturity. 2. Thermochemolysis– GC-MS and 13C-CPMAS-NMR spectroscopy*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(6), 2303-2311. <https://doi.org/10.1021/jf0625407>

- Speight, J. G. (2011). *Handbook of industrial hydrocarbon processes*. Gulf Professional Publishing.
- Thomas, C. L., Jansen, B., van Loon, E. E., & Wiesenberg, G. L. (2021). *Transformation of n-alkanes from plant to soil: a review*. SOIL Discussions, 1-40 <https://doi.org/10.5194/soil-2020-107>
- UNI EN 14039. (2005) *Characterization of waste - Determination of hydrocarbon content in the range of C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography*.
- UNI EN 13040. (2008) *Soil improvers and growing media - Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content and laboratory compacted bulk density*.
- UNI EN 13039. (2012) *Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash*.
- Vecchiato, M., Bonato, T., Bertin, A., Argiriadis, E., Barbante, C., Piazza, R. (2017). *Plant Residues as Direct and Indirect Sources of Hydrocarbons in Soils: Current Issues and Legal Implications*. Environmental Science and Technology Letters 4 (12): 512–17. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00464>
- Wang, Y. H., Yang, H., Chen, X., Zhang, J. X., Ou, J., Xie, B., & Huang, C. C. (2013). *Molecular biomarkers for sources of organic matter in lacustrine sediments in a subtropical lake in China*. Environmental pollution, 176, 284-291. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.041>

Tesi di Laurea e di Dottorato consultate

Borsoi, F., (2015). *Importanza della politica termica nella decomposizione selettiva non-catalitica di polipropilene*. Tesi di Laurea magistrale. Università degli studi di Padova. Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali.

Gioanas, E., (2017). *Compost da digestato: valutazioni agronomiche e con LCA*. Tesi di Laurea magistrale. Università degli studi di Torino. Corso di Laurea in Scienze Agrarie.

Giuliano, A., (2013). *Ottimizzazione dei processi di digestione anaerobica di matrici ad elevata biodegradabilità*. Tesi di dottorato. Università Ca' Foscari Venezia. Dottorato di ricerca in Scienze Ambientali.

Lisato, L., (2020). *Determinazione di microinquinanti organici in campioni di sedimento prelevati lungo l'asta principale del fiume Adige*. Tesi di Laurea triennale. Università Ca' Foscari Venezia. Corso di Laurea in Scienze Ambientali.

Martino, M; (2015). *Sviluppo di un metodo per la determinazione di biomarker in campioni di torba*. Tesi di Laurea magistrale. Università Ca' Foscari Venezia. Corso di Laurea in Chimica e Tecnologie Sostenibili.

Munarin, G., (2019). *Digestione anaerobica in doppia fase (fermentazione e metanogenesi) di forsu pretrattata tramite screw press senza ricircolo di digestato*. Tesi di Laurea magistrale. Università Ca' Foscari Venezia. Corso di Laurea in Scienze Ambientali.

Sitografia

European Biogas Association (EBA)

<https://www.europeanbiogas.eu/category/publications/>

Società Estense Servizi Ambientali

<https://www.sesaeste.it/>

RINGRAZIAMENTI

In questi anni di percorso universitario ho raccolto moltissime conoscenze ed esperienze, ho avuto la fortuna di condividerle con compagni di viaggio e guide, ognuno di essi mi ha aiutato a orientare i miei passi con preziosi consigli e spronandomi quando ne avevo più bisogno. Si tratta solo di una tappa in un percorso più grande, ma è importante ricordare di come nessuno viaggi e impari da solo.

Grazie dunque ai miei colleghi Alvise, Jacopo, Gianluca, Vittoria e Maria Vittoria.

Si ringrazia il personale del laboratorio di S.E.S.A. con cui ho collaborato durante il mio periodo di tirocinio, per le analisi svolte, le dritte preziose e i momenti condivisi.

Ringrazio il Dottor Tiziano Bonato per l'opportunità di svolgere questa tesi, la professionalità e la disponibilità nelle spiegazioni, il supporto e il tempo dedicatomi.

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine al Professor Rossano Piazza per il lavoro di supervisione svolto, per il contributo scientifico e umano, per il costruttivo incoraggiamento ed il prezioso supporto.

Infine, i ringraziamenti più importanti vanno alla mia famiglia, in particolare ad Annusca e Piermauro, i quali mi sono sempre stati accanto e hanno reso possibile questo mio percorso.