

# Agris

Agenzia regionale  
per la ricerca in agricoltura



REGIONE  
AUTONOMA  
DELLA SARDEGNA

---

*QUADERNI DEL DIRSS*

*DIPARTIMENTO DELLA RICERCA PER IL SUGHERO E LA SELVICOLTURA*

---

N° 5

## **Tappi di sughero. Determinazione rapida dei sali ammoniacali**

I. Fois, F. Pampiro

Tempio Pausania  
2013

# **Tappi di sughero. Determinazione rapida dei sali ammoniacali**

**Italia Fois e Franco Pampiro**

*Agris Sardegna – Dipartimento della Ricerca per il Sughero e la Silvicultura, via Limbara 9, 07029 Tempio Pausania – Italia.*

*Corresponding author: Italia Fois (lfois@agrisricerca.it)*

## **Riassunto**

È stato eseguito uno studio per la messa a punto di un metodo rapido per la determinazione sui tappi di sughero dei sali ammoniacali residui di trattamenti di lavaggio sbianca non correttamente eseguiti. Fra i Test semiquantitativi pronti all'uso presenti sul mercato è stato scelto quello più idoneo all'applicazione a soluzioni di estrazione di tappi di sughero. Sono state eseguite prove su tappi semilavorati e finiti e i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti con un metodo di riferimento. Il Test è risultato idoneo alla determinazione rapida delle cessioni di sali ammoniacali. La semplicità d'utilizzo ne consente l'applicazione in azienda per il controllo in linea del processo produttivo.

**Parole chiave:** tappi, sughero, sali ammoniacali, metodo rapido.

## **Abstract**

A study for the development of a quick method for determining the residues of ammonium salts from not properly executed washing treatments of cork stoppers was performed. Among the semiquantitative ready to use Kits available on the market has been chosen the most suitable for application to extraction solutions of corks. Tests were carried out on semi-finished and finished stoppers and the results were compared with those obtained with a reference method. The tested Kit is suitable for the rapid determination of the of ammonium salts and can be applied in the companies for control of the production process.

**Key words:** cork, stoppers, ammonium, quick method, rapid determination.

## **Introduzione**

Il processo produttivo dei tappi di sughero prevede una fase di lavaggio allo scopo di igienizzare, depolverizzare e disinfettare il prodotto. Alcuni processi di lavaggio-sbianca impiegano perossidi e sali ammoniacali. Un'esecuzione non corretta di questi lavaggi, errato dosaggio dei prodotti, tempi e temperature di trattamento non adeguati, risciacqui insufficienti, può causare la presenza di residui di sali ammoniacali sui tappi. Per determinare questi composti è applicabile un metodo basato sulla misura diretta dell'azoto ammoniacale con l'elettrodo specifico d'ammoniaca (Stazione Sperimentale del Sughero, 2003). Tale tecnica presenta un intervallo di misura ampio (da 0,1 ppm a oltre 1000 ppm), non richiede titolazione, consente una misurazione veloce e non è influenzata dalla torbidità e dal colore del campione. Questo metodo è caratterizzato da elevate precisione e ripetibilità ed ha incertezza di misura molto bassa. Il metodo, però, risulta difficilmente applicabile dalle aziende per un monitoraggio rapido dei lavaggi perché richiede tempi di analisi lunghi, personale con adeguate competenze tecniche, particolare attenzione durante le misure per evitare perdite d'ammoniaca dai campioni. Questo studio ha lo scopo di rendere disponibile un metodo rapido facilmente eseguibile per la determinazione delle cessioni dei sali ammoniacali residui dei processi di lavaggio.

## **Materiali e metodi**

I metodi rapidi citati in letteratura riguardano, principalmente, la determinazione di ammoniaca nelle acque e nel latte (Pinelli et al., 2004). Sono stati, inoltre, analizzati i Test pronti presenti sul mercato per la determinazione del contenuto di ammoniaca in mezzi acquosi e ne è stata valutata l'applicabilità a soluzioni d'estrazione di tappi di sughero. Dalla ricerca è emerso che i test pronti disponibili sono test semiquantitativi. Nella selezione si è posta particolare attenzione ai seguenti requisiti: intervallo di misura, interferenze, pericolosità dei reagenti utilizzati e dei reflui, necessità di pretrattamento dei campioni.

Per la scelta del Test si è tenuto conto della concentrazione di sali d'ammonio nelle soluzioni di estrazione rilevata nelle analisi eseguite dal laboratorio del Dipartimento

nel periodo 1998-2011. Tale concentrazione è risultata mediamente di 86,0 mg/L di NH<sub>3</sub>, con un intervallo compreso fra 0,8 mg/L di NH<sub>3</sub> e 311,2 mg/L di NH<sub>3</sub> (Tabella 1).

Tabella 1. Concentrazione di ammoniaca, in mg/L di NH<sub>3</sub> delle soluzioni d'estrazione, dei campioni analizzati dal laboratorio del Dipartimento nel periodo 1998-2011.

Concentrazione in mg/L NH <sub>3</sub>	%
Minore o uguale a 10	11,8
Fra 10 e 50	12,7
Fra 50 e 100	41,2
Maggiore di 100	34,3

L'analisi di questi dati ha evidenziato la necessità di scegliere un Test con un intervallo di misura ampio.

La valutazione del Test rapido è stata effettuata per confronto con il metodo di riferimento con l'elettrodo ione specifico (Thermo Scientific, 2009). I risultati delle prove condotte col metodo di riferimento, espressi in NH<sub>3</sub>, sono stati convertiti in NH<sub>4</sub><sup>+</sup> per il confronto col metodo rapido che fornisce valori in ione ammonio. Per l'accettabilità del Test è stato fissato uno scarto massimo del ± 30% rispetto ai risultati ottenuti utilizzando il metodo di riferimento.

Le prove sono state condotte su una soluzione di estrazione acquosa di acido acetico allo 0,2% utilizzando tappi di sughero naturale non trattati, tappi semilavorati sottoposti a trattamento di lavaggio-sbianca che presentano residui di sali ammoniacali e tappi sbiancati finiti provenienti da tre aziende diverse. Tutti i campioni avevano dimensioni nominali 24x40 mm (diametro x lunghezza). L'estrazione è stata condotta utilizzando 25 mL di questa soluzione per ciascun tappo, volume ritenuto sufficiente a garantire un buon contatto con il mezzo di estrazione.

I tappi non trattati sono stati utilizzati per ottenere un mezzo d'estrazione testimone al quale sono state aggiunte quantità note di uno standard certificato di cloruro d'ammonio 1000 ppm (CertiPUR Merck Ammonium Standard 1000 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 119812).

Per i tappi semilavorati con residui di sali ammoniacali, il mezzo d'estrazione è stato analizzato sia tal quale sia dopo diluizione con la stessa soluzione acetica per verificare la risposta del Test al variare delle concentrazioni.

Il Test è stato quindi applicato ai mezzi d'estrazione ottenuti da tappi sbiancati e finiti.

I campioni di tappi utilizzati per la sperimentazione sono riassunti in Tabella 2.

Tabella 2. Tappi utilizzati per la sperimentazione.

Campione	Stato di finitura	Dimensioni nominali	Classe di qualità visiva (1)
Tappi non trattati	Tappi intestati e rettificati non sottoposti a lavaggio	24 x 40 mm (Ø x lunghezza)	B-C
Tappi sbiancati	Tappi sottoposti a lavaggio-sbianca con perossidi e prodotti contenenti sali d'ammonio.	24 x 40 mm (Ø x lunghezza)	B-C
Azienda A	Tappi finiti sbiancati prodotti dall'Azienda A	24 x 40 mm (Ø x lunghezza)	D
Azienda B	Tappi finiti sbiancati prodotti dall'Azienda B	24 x 40 mm (Ø x lunghezza)	A
Azienda C	Tappi finiti sbiancati prodotti dall'Azienda C	24 x 40 mm (Ø x lunghezza)	A

(1) Classificazione in conformità al *Nuovo Disciplinare sulle metodiche analitiche per il controllo del tappo di sughero ad uso enologico* (AA.VV., 2011).

## Risultati e discussione

Sono stati analizzati Test rapidi per la determinazione dell'ammonio in mezzi acquosi basati su due principi: reazione di Nessler e reazione dell'indofenolo verde-blu di Berthelot (<http://www.hcl.it/chimica/metodiche/ammoniaca.htm>). Questi Test utilizzano tecniche di lettura diverse: strisce reattive, carte colorimetriche o comparatori, fotometri e/o spettrofotometri.

Sono stati analizzati 8 Test rapidi le cui caratteristiche sono riassunte in Tabella 3.

Tabella 3. Caratteristiche dei Test rapidi per la determinazione dell'azoto ammoniacale.

Test	Produttore	Principio	Tecnica di lettura	Intervallo di misura	Colore della reazione	Interferenze	Pericolosità	Note
Quantofix Ammonio 913 15	Macherey Nagel	Reazione di Nessler	Strisce reattive	0 – 400 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo Bruno	Non indicato	Corrosivo	
Nanocolor Ammonio 918 05	Macherey Nagel	Reazione Indofenolo	Lettura fotometrica	0,01 – 2,5 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo Blu-Verde	Sostanze in sospensione	Corrosivo	Filtrare i campioni torbidi, precipitare le sostanze disperse con alluminio solfato
Merckoquant 110024	Merck Millipore	Reazione di Nessler	Strisce reattive	0 – 400 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo Bruno	Ammine, Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup>	Corrosivo	
Aquaquant 114428 e 114423	Merck Millipore	Reazione Indofenolo	Carta colorimetrica	0,025 – 0,4 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e 0,2 – 8 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo Blu-Verde	Ammine, Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sup>-</sup>	Corrosivo, Infiammabile	Filtrare i campioni torbidi
Aquamerck 108024	Merck Millipore	Reazione Indofenolo	Carta colorimetrica	0,2 – 5 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo Blu-Verde	Ammine	Corrosivo	Filtrare i campioni torbidi
Aquaquant 114400	Merck Millipore	Reazione di Nessler	Carta colorimetrica	0 – 0,8 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo	Ammine, Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sup>-</sup>	Corrosivo, Molto tossico	Filtrare i campioni torbidi
Aquamerck 111117	Merck Millipore	Reazione di Nessler	Carta colorimetrica	0,5 – 10 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Giallo Bruno	Ammine	Corrosivo, Molto tossico	Filtrare i campioni torbidi

Fra i Test riportati in Tabella 3, quelli che rispondono ai requisiti fissati sono il *Macherey-Nagel Quantofix Ammonio 913 15* e il *Merck-Millipore Merckoquant Ammonium Test 110024*. La scelta è ricaduta sul secondo perché il produttore fornisce informazioni più complete e dettagliate sul procedimento d'utilizzo, sulle interferenze e sul trattamento dei reflui.

Prove preliminari condotte su mezzi d'estrazione di tappi non lavati, quindi privi di residui di sali ammoniacali, hanno permesso di accertare che la colorazione giallastra del mezzo d'estrazione dovuta alle sostanze tanniche normalmente cedute dai tappi di sughero, non influisce sulla colorazione assunta dalla striscia reattiva del Test scelto.

Utilizzando mezzi d'estrazione di tappi non lavati sono state preparate soluzioni con concentrazioni di 10, 30, 60, 100 e 200 mg/L in  $\text{NH}_4^+$  che corrispondono alle graduazioni della scala cromatica del *Test Merck-Millipore 110024*. Il confronto fra i risultati ottenuti con il metodo di riferimento e il Test allo studio è riportato in Tabella 4. Questi risultati indicano che in corrispondenza delle concentrazioni riportate dalla scala cromatica, il *Test Merck-Millipore 110024* fornisce letture molto vicine a quelle del metodo di riferimento.

Tabella 4. Confronto del metodo di riferimento col Test Ammonio Merckoquant 110024 su mezzi d'estrazione di tappi non lavati.

Concentrazione soluzione [ppm $\text{NH}_4^+$ ]	Test Merckoquant 110024 [ppm $\text{NH}_4^+$ ]	Metodo di riferimento [ppm $\text{NH}_4^+$ ]	Scarto percentuale [((Rif - Test)/Rif)%]
10	10	10,5	5,0%
30	30	29,0	-3,3%
60	60	56,7	-5,7%
100	100	94,8	-5,5%
200	200	193,4	-3,4%

È stata, quindi, analizzata la risposta del Test su mezzi d'estrazione di tappi semilavorati e finiti provenienti da tre aziende diverse contenenti residui di sali ammoniacali. Anche

in questi casi i risultati forniti dal Test rapido non si discostano da quelli ottenuti con il metodo di riferimento. I risultati sono riassunti nelle Tabelle 5 e 6.

Tabella 5. Confronto del metodo di riferimento col Test Ammonio Merckoquant 110024 su mezzi d'estrazione di tappi lavati con prodotti contenenti sali d'ammonio.

Diluizione	Test Merckoquant 110024 [ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	Metodo di riferimento [ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Mezzo d'estrazione senza diluizione	200	166,84
Diluizione 50:100	60-100	80,15
Diluizione 30:100	30-60	48,57
Diluizione 15:100	0-30	24,52
Diluizione 5:100	0-10	8,09

Tabella 6. Confronto del metodo di riferimento col Test Ammonio Merckoquant 110024 su tappi commerciali.

Codice campione	Merckoquant 110024 [ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	Metodo di riferimento [ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Azienda A-01	30-60	42,23
Azienda A-02	60	59,21
Azienda A-03	60	51,27
Azienda B-01	60-100	106,22
Azienda B-02	60-100	75,91
Azienda B-03	100	101,34
Azienda C-01	10-30	19,94
Azienda C-02	10-30	18,29
Azienda C-03	10	14,86



## **Conclusioni**

Per tutti i campioni analizzati le concentrazioni di Sali ammoniacali residui misurate col Test *Merck-Millipore Merckoquant Ammonium Test 110024* sono risultate confrontabili con i risultati ottenuti con il metodo di riferimento con scarti percentuali ampiamente inferiori ai requisiti fissati dal progetto. Il Test, pertanto, risulta idoneo per la determinazione delle cessioni di sali ammoniacali da tappi di sughero in modo rapido e semi quantitativo. La colorazione giallastra dovuta alle sostanze tanniche del sughero non ha influito sulla colorazione delle strisce reattive.

La semplicità d'utilizzo del *Test* ne consente l'applicazione anche in azienda per il controllo in linea del processo produttivo.

## **Ringraziamenti**

Hanno partecipato al progetto i Sigg. Annamaria Inzaina e Mauro Maciocco che si ringraziano per la fattiva collaborazione nello svolgimento delle attività di competenza.

## Riferimenti Bibliografici

AA. VV. (2011). *Nuovo Disciplinare sulle metodiche analitiche per il controllo del tappo di sughero ad uso enologico*. Assoimballaggi - Associazione Federlegnoarredo.

<http://www.hcl.it/chimica/metodiche/ammoniaca.htm> (11.12.2012).

Macherey-Nagel (2012). Quantofix Ammonium 913 15. Macherey-Nagel GmbH & Co. Düren. Germany. [www.mn-net.com](http://www.mn-net.com).

Macherey-Nagel (2012). Nanocolor Ammonium 918 05. Macherey-Nagel GmbH & Co. Düren. Germany. [www.mn-net.com](http://www.mn-net.com).

Merck Millipore (2011). *Ammonium Test Aquamerck 1.108024*. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. Ed. November 2011. [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com).

Merck Millipore (2011). *Ammonium Test Aquaquant 1.14400*. Merck KGaA. Merck Darmstadt. Germany. Ed. June 2011. [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com).

Merck Millipore (2011). *Ammonium Test Aquaquant 1.14423*. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. Ed. March 2011. [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com).

Merck Millipore (2011). *Ammonium Test Aquaquant 1.14428*. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. Ed. March 2011. [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com).

Merck Millipore (2012). *Ammonium Test Merckoquant 1.10024*. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. Ed. September 2012. [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com).

Millipore (2012). *Ammonium Test Aquamerck 1.11117*. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. Ed. August 2012. [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com).

Pinelli C., Venè F., Dallaturca E., Tedeschi B. e Bonicolini F. (2004). *Determinazione rapida dell'ammoniaca su latte intero e scremato con CDR Foodlab*. *Scienza e Tecnica Lattiero Casearia*, 55(3), 205-210.

Stazione Sperimentale del Sughero (2003). Metodo di prova SSS 006 SGQ 04/2003-00. *Tappi di sughero. Determinazione della cessione di sali ammoniacali. Metodo potenziometrico*.

Thermo Scientific (2009). *Standard Ammonia Ion Selective Electrode. User Guide*. 258743-001 Rev. A 02-09.