



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

**SCUOLA DI DOTTORATO
TERRA, AMBIENTE E BIODIVERSITÀ**

*Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali:
Produzione, Territorio, Agroenergia*

DOTTORATO DI RICERCA IN ECOLOGIA AGRARIA

Ciclo XXVIII

AGR/13

Valutazione delle potenzialità del biochar come componente dei substrati di coltivazione

Tesi di Dottorato di Ricerca

Floriana Bedussi

Studente ID R10353

Tutor
Prof.ssa Patrizia Zaccheo

Anno accademico
2014-2015

Coordinatore
Prof. Graziano Zocchi

*È la nostra linea di partenza ... è la famiglia
A volte ti protegge, altre ti incoraggia
A volte non vedi l'ora di averne una, altre nessuna.
Pensi che da soli si arrivi più lontano,
ma quando sei seduto lì in mezzo,
ti accorgi che per sentirsi davvero liberi
bisogna avere radici.*

*Gli amici sono i fratelli che ti scegli,
mappe che sanno raccontare dove vai.
Alcuni vanno, altri restano,
con loro in comune hai tutto o quanto basta
ed intorno a te formano un'altra famiglia.
Ti condiscono la vita e
dai loro gesti impari che l'amicizia ha un sapore speciale.*

RIASSUNTO	iii
Abstract	v
Premessa	vii
I - INTRODUZIONE	1
1.1 Che cos'è il biochar?	2
<u>Pirolisi</u>	2
<u>Gassificazione</u>	3
<u>I processi combinati</u>	5
1.2 Materie prime di partenza	5
1.3 Temperatura dei processi	8
1.4 Legislazione italiana	10
Bibliografia	13
II - CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DEI BIOCHAR	16
2.1 Tipologie di biochar impiegati	17
<u>Biochar da pioppo</u>	17
<u>Biochar da conifera 1 & 2</u>	17
<u>Biochar pellettato</u>	17
2.2 Parametri determinati	19
2.3 Risultati	21
2.4 Conclusioni	25
Bibliografia	26
III - IL BIOCHAR PARZIALE SOSTITUTO DELLA TORBA	28
3.1 L'utilizzo del biochar in colture in contenitore	30
3.2 Potere correttivo del biochar	31
<u>Studio del potere correttivo dei biochar in miscela con torba</u>	31
<u>Prova di correzione con biochar a diversa granulometria</u>	33
3.3 Conclusioni	35
Bibliografia	37
IV - INTERAZIONE CON I NUTRIENTI	39
4.1 L'azoto	40
<u>Capacità di adsorbimento dell'azoto di P-Bc e S-Bc1</u>	41
<u>Prova di caricamento dell'azoto</u>	43
<u>Influenza del biochar sulla dinamica dell'azoto ammoniacale e nitrico nella soluzione circolante</u>	43
4.2 Il potassio	47
<u>Influenza del biochar sulla dinamica del potassio nella pore water solution</u>	48

4.3 Altri nutrienti	49
4.4 Conclusioni	50
Bibliografia	51
V - INFLUENZA DEL BIOCHAR SULLA CRESCITA	53
5.1 Impiego di test biologici per la valutazione dei substrati di coltivazione	54
<u>Applicazione dei test biologici per valutare i biochar</u>	55
<u>Assorbimento dei nutrienti</u>	57
5.3 Conclusioni	59
Bibliografia	60
VI - CONCLUSIONI	62
ALLEGATO 1	66
Abstract	67
Introduction	67
Materials and Methods	70
Results and Discussion	73
Conclusions	84
References	85
ALLEGATO 2	91
Riassunto	92
Introduzione e obiettivi	93
Materiali e metodi	94
Risultati e discussione	96
Conclusioni	102
Bibliografia	102
ALLEGATO 3	105
Abstract	106
Introduction	106
Materials and methods	107
Results & Discussion	109
Literature cited	113
ALLEGATO 4	116
Prova di valutazione di due biochar in substrati per la coltivazione di ciclamine	117
Materiali e metodi	117
Risultati	121
Conclusioni	128
Bibliografia	130

RIASSUNTO

La possibilità di valorizzare il biochar come ammendante dei suoli agrari è stata intensamente esplorata negli ultimi anni, mentre solo recentemente si è ipotizzato il suo impiego nel comparto ortoflorovivaistico. Il biochar infatti potrebbe essere considerato tra i potenziali parziali sostituti della torba nella formulazione dei substrati di coltivazione, in quanto quest'ultima è considerata un materiale non rinnovabile, con tempi di accumulo molto lunghi (0.5-2 mm all'anno), e i cui costi di estrazione e trasporto sono in continua crescita.

In questo elaborato si riportano i risultati degli studi effettuati su quattro biochar di origine vegetale, derivati da un processo di piro-gassificazione di legno di pino e di abete, cippato o pellettato.

I materiali sono stati valutati per le loro caratteristiche utili a prevederne il comportamento nei substrati di coltivazione; le analisi hanno messo in luce la reazione alcalina, la buona stabilità fisica (assenza di restringimento), una variabile ripartizione granulometrica delle particelle e l'abbondanza di cationi basici, in particolare potassio.

I primi studi svolti sui biochar hanno riguardato lo studio del loro potere correttivo, la loro influenza sulla composizione della soluzione circolante e il loro effetto su piante di basilico coltivate in miscele torba/biochar in diversi rapporti volumetrici. I biochar, impiegati in dose pari al 30% del volume delle miscele, hanno efficacemente neutralizzato l'acidità della torba, con un effetto inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle e indipendente dal loro grado di basicità. Nel corso delle prove di incubazione e di coltivazione la composizione della soluzione circolante è stata fortemente influenzata dalla presenza e dal tipo di biochar; il biochar da pino ha indotto la rapida e quasi completa scomparsa dell'azoto ammoniacale e al contrario la permanenza di azoto nitrico. Differentemente, il biochar da abete ha causato una minore immobilizzazione dell'azoto ammoniacale ed una sottrazione pressoché totale di azoto nitrico dalla soluzione.

Sulla base di questi risultati è stata effettuata una prova di adsorbimento volta allo studio della capacità di trattenimento dello ione ammonio e dello ione nitrato da parte dei biochar, che ha dimostrato la forte affinità dei biochar per lo ione ammonio. I risultati ottenuti hanno portato alla realizzazione di una prova di 'loading' dei biochar con ammonio, per esplorare la possibilità di realizzare un fertilizzante a cessione modulata.

L'efficacia del trattamento è stata verificata in una prova di incubazione ed in una di coltivazione con orzo, tramite confronto con gli esiti ottenuti in una tesi di controllo, addizionata di azoto minerale (solfato di ammonio) e in una tesi con zeolite caricata con ammonio. I dati ottenuti hanno evidenziato la maggior biodisponibilità dell'azoto caricato sui biochar rispetto a quello trattenuto dalla zeolite, e la promozione dell'assorbimento di azoto da parte delle piante rispetto al controllo con solo azoto minerale.

Infine è stata condotta una prova per la coltivazione commerciale di ciclamino presso un'azienda floricola secondo le agrotecniche usuali e impiegando un substrato multicomponente, nel quale due tipi di biochar hanno sostituito il correttivo e, parzialmente, la perlite. In questo caso i biochar sono stati impiegati come totali sostituti del correttivo e parziali sostituti del componente inorganico (perlite). Entrambi i biochar non hanno indotto effetti rilevanti sui parametri commerciali delle piante, ma hanno modificato in misura sostanziale la composizione della soluzione circolante.

Si può pertanto concludere che il biochar può validamente sostituire il correttivo necessario a neutralizzare l'acidità della torba e può essere usato come parziale sostituto della torba e come fonte di potassio per le piante. La sua elevata reattività dà ragione del suo potenziale di alterare significativamente la concentrazione ed i rapporti tra i nutrienti presenti nella soluzione circolante.

ABSTRACT

The possibility of using biochar as a soil amendment for agricultural land has been intensively investigated, but it is only recently that biochar is proposed for greenhouse applications. Biochar can be used as a partial substitute of commercial peat for the cultivation of potting plants, so reducing the use of a non-renewable material like peat. In fact peat has a slow regrowth rate of 0.5-2 mm per year, and costs of extraction and transportation of peat are increasing.

In this dissertation, the effects of four biochars added to a peat-based growing media are explored. Biochars are produced via pyro-gasification of plant derived feedstocks, (chipped and pelletized poplar and spruce wood), and analyzed for their properties useful to predict their behaviour in a potting mix. All the studied biochars are alkaline, show good physical stability (lack of shrinking), are richness in basic cations, particularly potassium, and show different particle size distributions.

The first experiments carried on on mixtures of biochar and peat focus on: 1) the liming power of biochars; 2) the influence of biochars on the pore water composition; 3) the effects of biochar application on the plant growth and nutrient uptake.

When added to an acidic peat in a dose of 30% v/v, biochars neutralize both peat acidity and the acidification induced by root activity, that is inversely related to the size of particles and not influenced by biochars pH. Incubations of mixtures with and without plants highlight a dramatic influence of biochars on pore water composition. The poplar wood biochar induces an almost complete depletion of the fertilizer-derived $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and high levels of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in pore water, even though a decline over time is detected. On the contrary, in the sprucewood biochar added mixture $\text{NH}_4^+\text{-N}$ is immobilized in a lesser extent and only trace amounts of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ are detected.

Further, the abilities of biochars to adsorb ammonia and nitrate are explored and a greater capacity for ammonia adsorption is detected. Then biochars are loaded with ammonium and an incubation test and a plant growth trial are performed on the ammonium-enriched materials added to a peat based growing media, compared with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and with a loaded zeolite. Ammonia from the loaded biochars are more bioavailable than that carried by zeolite and both the studied biochars promote plant nitrogen uptake. Lastly, a trial is conducted in a commercial greenhouse using two biochars for total replacements of lime and partial substitution of the inorganic

component (perlite). The growth of *Cyclamen persicum* plants results only slightly influenced by the biochars while pore water solution composition is deeply modified by the biochars.

It can be concluded that biochar efficiently substitutes lime in buffering peat acidity and may be used as a partial replacement for peat and a source of potassium. Its highly reactive surfaces account its potential to significantly alter soil solution chemistry.

PREMESSA

Le sperimentazioni effettuate nel corso dei tre anni di dottorato sono state oggetto delle pubblicazioni, che sono integralmente riportate negli allegati, oltre ai dati dell'ultima prova effettuata, della quale è in corso la stesura di un lavoro.

La tesi è strutturata raggruppando i risultati ottenuti nelle sperimentazioni sulla base dell'obiettivo: capacità correttiva dei biochar, interazione dei biochar con i nutrienti apportati con la fertilizzazione, effetti sulle piante.

Il dettaglio delle prove (schemi sperimentali, metodologie analitiche e risultati completi di elaborazioni statistiche) sono consultabili in appendice.

Pubblicazioni:

Bedussi F, Zaccheo P, Crippa L (2015) "Pattern of pore water nutrients in planted and non-planted soilless substrates as affected by the addition of biochars from wood gasification". *Biology and Fertility of Soils: Volume 51, Issue 5 (2015), Page 625-635*. DOI: 10.1007/s00374-015-1011-6

Bedussi F, Zaccheo P, Crippa L (2015) "Studio dell'effetto di un biochar pellettato sulla nutrizione minerale di basilico in un substrato di coltivazione a base di torba". *Italus Hortus (in press)*

Bedussi F, Zaccheo P, Crippa L (2015) "Effects of two nitrogen enriched biochars on barley grown on peat: preliminary observations". *Acta Horticulturae (in press)*

I - INTRODUZIONE

1.1 Che cos'è il biochar?

La parola biochar è un neologismo che unisce le parole *bio* (dal greco, vita) e *char* (dall'inglese, carbone). La definizione è stata proposta da IBI (International Biochar Initiative) e indica in maniera specifica che questo materiale trova utilizzo nel campo agricolo e nella difesa dell'ambiente (Lehman e Joseph, 2009).

La scoperta delle sue proprietà agronomiche risale alle civiltà di epoca pre-colombiana che per promuovere la scarsa produttività dei suoli, molto poveri a causa della loro origine e del forte dilavamento, usavano interrare il carbone vegetale; a testimonianza di tale pratica e dell'alto grado di persistenza nel terreno del carbone vegetale, sono i ritrovamenti nella foresta amazzonica di suoli molto fertili (Terra Preta dos Indios) contenenti elevate concentrazioni di carbone vegetale poco alterato malgrado il lungo tempo di permanenza all'interno del suolo.

L'interesse della comunità scientifica internazionale per quella che avrebbe potuto essere classificata come una semplice curiosità storica è stato promosso dalla considerazione che oggi disponiamo di un materiale del tutto simile all'antico carbone vegetale. Infatti dal processo di combustione di biomasse diverse in assenza di ossigeno, detto pirolisi, è possibile ottenere un gas (syngas) con un medio potere calorifico, che può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica e calore, ed un sottoprodotto solido chiamato char.

Le caratteristiche del biochar, dipendono esclusivamente dal materiale di origine e dal processo di produzione che può essere principalmente di due tipi: pirolisi o gassificazione.

Pirolisi

Con questo termine s'intende un processo di degradazione termica di un materiale, condotta in totale assenza di un agente ossidante. L'eliminazione completa dell'ossigeno, risulta difficoltosa da ottenere in quanto molti materiali in ingresso contengono rilevanti quantità di ossigeno, per questo motivo durante la pirolisi è possibile osservare l'ossidazione di alcuni composti. Il processo è endotermico, e parte del calore di cui necessita deriva dalla combustione dei prodotti ottenuti. Il processo di pirolisi avviene in un range di calore tra i 400-700°C (Mohan et al., 2006), l'azione di calore su di un materiale si esplica attraverso la rottura delle molecole complesse con conseguente formazione di composti più leggeri; il risultato è la formazione di: solidi (carbone/char),

liquidi (catrame o bio-oil) e gas (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) quest'ultimi rappresentano in peso il 15-30% del prodotto iniziale, con un incidenza percentuale crescente con la temperatura del processo. I prodotti ottenuti vengono utilizzati, oltre per la combustione del processo stesso, come fonti per la produzione di energia o basi per la sintesi di nuove sostanze chimiche (Yaman, 2004). Solitamente questo processo viene utilizzato per la conversione termochimica di biomasse non adatte alla conversione biochimica, ad esempio materiali legnosi (Demirbas e Balat, 2007).

Dalle condizioni operative con le quali viene condotta la pirolisi, in particolare la temperatura ed il tempo di esposizione del materiale a tale trattamento e, dal tipo di materiale trattato, dipendono le caratteristiche del prodotto finale e le sue quantità. Tempi lunghi di esposizione a temperature moderate favoriscono la produzione di char, mentre un'esposizione limitata a temperature medio alte massimizza la produzione delle frazioni liquide.

È possibile classificare il processo in tre categorie in base alle diverse condizioni operative, attraverso le quali viene condotto il processo di pirolisi, individuate principalmente mediante il tempo di permanenza del materiale nelle condizioni peculiari del trattamento.

- *Slow pyrolysis o carbonizzazione*, caratterizzata da basse velocità di reazione e temperature limitate ($300\text{-}500^\circ\text{C}$), in modo da massimizzare la resa in prodotti solidi (char).
- *Pirolisi convenzionale*, in grado di fornire prodotti gassosi, solidi e liquidi, in quantità variabili in funzione soprattutto della temperatura operativa.
- *Pirolisi fast o flash*, finalizzata a massimizzare la produzione di composti leggeri (gassosi o liquidi), soggetti ad ulteriori trattamenti per l'impiego come combustibili o materia prima per l'industria chimica.

Gassificazione

Da quasi 200 anni è noto ed utilizzato, in particolare per la produzione di carbone, il processo di gassificazione che consiste nella conversione di un materiale solido o liquido in un gas combustibile (H_2 , CO e CH_4), tramite un'ossidazione parziale condotta sotto l'azione del calore (Basu, 2010). Il processo viene condotto in presenza di ossigeno parziale o adeguato apporto di agenti ossidanti (aria, aria arricchita con ossigeno o

ossigeno puro), ad altissime temperature 800-1200°C (McKendry, 2002) con minor produzione di char rispetto al processo di pirolisi (Laird et al., 2011).

I gassificatori sono distinti in modelli *up-draft*, *down-draft* (a letto fisso), o sistemi a *letto fluido*. Nel caso *up-draft* l'ossidante entra nel reattore dal basso, in controcorrente rispetto alla biomassa, e il syngas fluisce dall'alto. Nel caso del *down-draft* combustibile e ossidante entrano dall'alto in equicorrente e il syngas esce dall'alto. Nel caso del *letto fluido*, il flusso d'aria viene fatto passare in un letto di particolato inerte, per poi formare una miscela turbolenta che riscalda e pirolizza la biomassa, figura 1.



Fig. 1 - Impianto di gassificazione a *letto fluido*, Azienda Agrindustria s.n.c. di Cuneo

Quando si impiega aria o ossigeno, la gassificazione può sembrare simile alla combustione, ma in realtà presenta molti vantaggi (Rezaiyan e Cheremisinoff, 2005). L'unico scopo della combustione è la produzione di calore ottenuta usando un eccesso di ossigeno per rompere i legami chimici della biomassa al fine di liberare la sua energia, mentre l'obiettivo della gassificazione è la produzione di gas di valore che possono essere immagazzinati ed utilizzati successivamente in varie applicazioni.

In un confronto di diversi processi termochimici, McKendry (2002) ha evidenziato che la gassificazione può essere considerata il processo più conveniente in termini di efficienza di conversione della produzione di gas. Il biochar prodotto da gassificazione, rispetto a quello ottenuto da pirolisi, è stato meno soggetto di studio e vi si hanno informazioni limitate sulle sue proprietà e sugli effetti nella fertilità del suolo (Brewer et al., 2009; Klinghoffer et al., 2011).

I processi combinati

I trattamenti termici di rifiuti basati su un singolo processo di gassificazione o pirolisi ben si adattano al trattamento di rifiuti piuttosto omogenei, quali quelli costituiti da rifiuti agricoli e forestali, che presentano limitate variazioni delle loro caratteristiche chimico-fisiche. Sono state tuttavia sviluppate alcune tecnologie più complesse, che impiegano la combinazione di due o più processi di trattamento termico, in grado di trattare rifiuti o miscele di questi, aventi caratteristiche meno omogenee e variabili nel tempo quali ad esempio, i rifiuti urbani ed alcune tipologie di rifiuti industriali.

Processi che abbinano la pirolisi e la gassificazione tendono a massimizzare il recupero di gas originato, che tuttavia necessita di trattamenti di depurazione preventiva prima del suo impiego come combustibile. Questo permette di aumentare la resa energetica e diminuire la produzione di char che presenta caratteristiche qualitativamente differenti da quelle ottenute dal solo processo di pirolisi. Il char ottenuto ha la caratteristica di presentare un quantitativo maggiore di ceneri.

1.2 Materie prime di partenza

La biomassa di partenza ha un ruolo importante nel determinare le proprietà finali del biochar. Sia la composizione chimica che la struttura fisica dei materiali iniziali si riflettono sul prodotto finale (Zhao et al., 2013). Il biochar può essere ricavato dalla biomassa organica di diversa natura, al momento la materia prima utilizzata, su scala commerciale o in strutture di ricerca, include cippato e pellet (de Jong et al., 2003), corteccia degli alberi (Mohan et al., 2011), residui di colture quali paglia, gusci di noce e lolla di riso (Shinogi e Kanri, 2003). Rifiuti organici come: bagassa da parte dell'industria della canna da zucchero (Erlich et al., 2006), scarti della lavorazione dell'oliva (Yaman, 2004) e fanghi di

depurazione (Shinogi et al., 2003). Infatti, rispetto allo smaltimento di questi scarti agricoli o industriali come rifiuti, risulta positivo il loro utilizzo per la produzione di energia.

In letteratura si è riscontrato che la composizione chimica del biochar è significativamente differente a causa del materiale di partenza (Krull et al., 2009). Materiali di natura diversa hanno una composizione diversa in termini di cellulosa, emicellulosa, lignina e minerali (Mohan et al., 2006). Queste differenze si riflettono in un comportamento diverso durante la pirolisi (Basu, 2010). Durante il trattamento termico, i componenti organici sono gradualmente degradati; il primo che subisce una degradazione è l'emicellulosa, ad una temperatura di 200-260°C, seguita dalla cellulosa ad una temperatura di 240-350°C e per ultima la lignina a 280-500°C. La percentuale di questi componenti nella biomassa di partenza ed il loro differente comportamento termico influenza il grado di reattività e determina i rapporti di carbonio volatile (bio-petrolio e gas) e carbonio stabile (char) nei prodotti della pirolisi (Basu, 2010). Di fatti per ottenere una maggiore resa in termini di prodotto solido si utilizza come materia prima quella con un alto contenuto di lignina come i residui forestali ed i gusci di noce (Demirbas, 2004).

Dopo la pirolisi, nel biochar viene mantenuta la struttura originaria della materia prima di partenza come il suo scheletro carbonioso, la sua porosità e i minerali (Laird et al., 2011; Zhao et al., 2013). Secondo Antal e Grønli (2003) e Zhao et al. (2013), i biochar derivati da materiali legnosi hanno la caratteristica di avere un basso contenuto di ceneri (spesso meno del 3 %) ed un alto contenuto di C. Al contrario, biochar originati da biomasse erbacee, come gusci di arachidi, lolla di riso, paglie, hanno un minor contenuto di carbonio, ma maggior contenuto di elementi come N, P, K e S (Novak et al., 2009; Granatstein et al., 2009), figura 2.



Fig. 2 - Confronto tra la biomassa di partenza ed il biochar ottenuto

Fonte: <http://www.biochar-international.org/technology/feedstocks>

Nel prodotto solido della pirolisi viene mantenuta anche la struttura vascolare originale della pianta. Ad esempio il legno è un materiale costituito da fibre, con pareti che hanno canali di trasporto di gas ed acqua (Keech et al., 2005), la dimensione di questi canali determina la dimensione dei pori nel biochar (Warnock et al., 2007), figura 3. Per questo motivo, biochar derivati da biomasse legnose hanno spesso superficie superiore a quelli originati da biomasse erbacee (Kloss et al., 2012). Inoltre specie di piante aventi molte celle di grande diametro nei loro tessuti staminali possono portare a biochar che contengono grandi quantità di macropori (Lehmann e Joseph, 2009). La struttura fisica del biochar, l'area superficie e la distribuzione della dimensione dei pori, è tipicamente legata alla sua capacità di trattenere l'acqua, nutrienti ed inquinanti dall'ambiente circostante, questa proprietà, a sua volta, influenza l'effetto quando applicato al terreno. Per massimizzare i benefici del biochar, è fondamentale conoscerne le variazioni chimico-fisiche originate dal materiale di base.

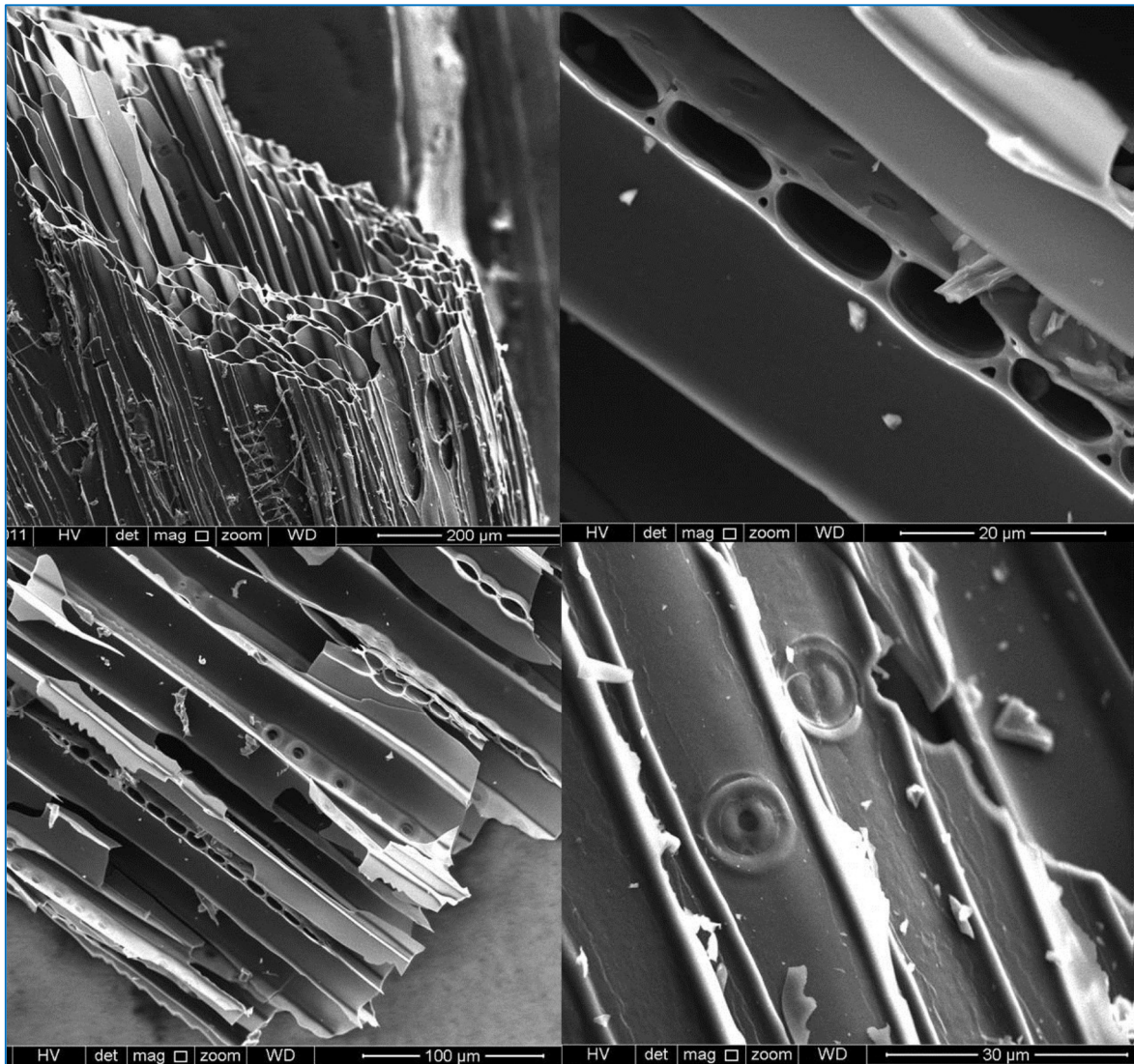


Fig. 3 - Strutture vascolari originali della biomassa legnosa di partenza, presenti poi nel prodotto finale della pirolisi (500°C)

Fonte: Warnock et al., (2007)

1.3 Temperatura dei processi

Il processo di pirolisi influisce notevolmente sulle caratteristiche e le proprietà del biochar e, di conseguenza, sul suo valore potenziale in termini di prestazioni agronomiche o di sequestro di carbonio. Sia il processo che i suoi parametri, principalmente temperatura finale raggiunta e tempo di permanenza, sono particolarmente importanti per determinare la natura del prodotto finale.

Due importanti parametri influenzati dalla temperatura sono appunto la resa ed il contenuto di elementi nel biochar. Con l'aumentare della durata della pirolisi, si ha una diminuzione della resa di prodotto (Lehmann, 2007; Zhao et al, 2013) il materiale di partenza perde materia organica in forma di idrogeno, ossigeno e azoto, ma un aumento

percentuale di sostanze inorganiche minerali in esso contenute (Al-Wabel et al., 2013). Di fatti il contenuto di ceneri ed il pH aumentano con l'aumentare della temperatura nel processo (Lehmann, 2007; Al-Wabel et al., 2013.; Zhao et al., 2013).

Diversi studi (Antal e Grønli, 2003; Lehmann e Joseph, 2009) hanno rivelato che si ha un consistente aumento di carbonio nel biochar con il crescere della temperatura, questo è valido soprattutto per biochar derivanti dal legno. Infatti, biochar prodotti da feedstock di origine animale come il letame, hanno mostrato la tendenza opposta (Gaskin et al., 2008), probabilmente a causa del loro elevato contenuto di ceneri. Secondo Gaskin et al. (2008), la concentrazione di carbonio nel biochar diminuisce con l'aumentare del contenuto di minerali nelle materie prime di origine. Inoltre, come riportato in letteratura (Lehmann e Joseph, 2009; De Pasquale et al., 2012), all'aumentare della temperatura nel processo diminuisce il quantitativo di gruppi alchilici contenuti nel biochar mentre la frazione aromatica aumenta. Sopra i 500°C il biochar è composto principalmente da forme altamente recalcitranti di materia organica, cioè carboni poli-aromatici condensati che risultano più stabili e resistenti alla degradazione microbica molto più a lungo di quelli prodotti alla bassa temperatura di 300°C (Uchimiya et al., 2011). Molti ricercatori sottolineano inoltre la forte influenza che la temperatura del processo ha sulla struttura fisica del biochar come: la superficie totale e la distribuzione della dimensione dei pori (Li et al., 2008; Lehmann e Joseph, 2009; Uchimiya et al., 2010). La temperatura del processo influenza la quantità di composti organici volatili rilasciati dalla materia prima di partenza (Daud et al., 2001) con conseguente sviluppo di porosità; all'aumentare della temperatura più composti organici volatili sono rilasciati più pori si andranno a formare. Si può quindi affermare che oltre alla temperatura del processo, l'area superficiale del biochar dipende da altri fattori come, la materia prima di partenza ed il suo contenuto di ceneri.

Riassumendo, le proprietà fisico-chimiche del biochar sono principalmente influenzate dalle caratteristiche delle materie prime e dalla temperatura del processo di produzione. In particolare, alcune proprietà come la resa di produzione del biochar ed il pH sono prevalentemente controllate dalla temperatura di produzione, mentre il contenuto di carbonio, la conducibilità elettrica, le concentrazioni di minerali e il contenuto in ceneri sono principalmente influenzate dal materiale di partenza.

Con una giusta combinazione di feedstock e di temperatura del processo si è in grado di produrre biochar con caratteristiche ideali per le diverse applicazioni agronomiche-

ambientali. Ad esempio, un biochar ad elevata porosità può essere utilizzato come assorbente, quello con alta recalcitranza può essere applicato per la fissazione del carbonio, quello ricco di sostanze nutritive e minerali o con alta capacità di trattenimento dell'acqua potrebbe essere utilizzato come ammendante per migliorare la qualità del suolo.

1.4 Legislazione italiana

Dal 2015, con l'aggiornamento del 22 giugno dell'allegato 2, il biochar è rientrato nella classificazione degli ammendanti riconosciuti in Italia dal Decreto Legislativo n.75 (29 April 2010) "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti" (Gazzetta Ufficiale n. 121 del 26 maggio 2010 - Supplemento ordinario) che definisce le caratteristiche per la classificazione e commercializzazione degli ammendanti e dei fertilizzanti, figura 4.

1. L'allegato 2 Ammendanti, è così di seguito modificato:						
a) al punto 2. Ammendati, è aggiunto il seguente prodotto 16:						
N.	Denominazione del tipo	Modo di preparazione e componenti essenziali	Titolo minimo in elementi e/o sostanze utili. Criteri concernenti la valutazione. Altri requisiti richiesti	Altre indicazioni concernenti la denominazione del tipo	Elementi oppure sostanze utili il cui titolo deve essere dichiarato. Caratteristiche diverse da dichiarare. Altri requisiti richiesti	Note
16.	Biochar da pirolisi o da gassificazione	Processo di carbonizzazione di prodotti e residui di origine vegetale provenienti dall'agricoltura e dalla silvicoltura, oltre che da sanse di oliva, vinacce, crusconi, noccioli e gusci di frutta, cascami non trattati della lavorazione del legno, in quanto sottoprodotti delle attività connesse. Il processo di carbonizzazione è la perdita di idrogeno, ossigeno e azoto da parte della materia organica a seguito di applicazione di calore in assenza, o ridotta presenza, dell'agente ossidante, tipicamente l'ossigeno. A tale decomposizione termochimica è dato il nome di pirolisi o piroscissione. La gassificazione prevede un ulteriore processo ossido-riduttivo a carico del carbone prodotto da pirolisi	C tot di origine biologica ⁽⁶⁾ % s.s. ≥ 20 e ≤ 30 (CI ^{(*)3}) > 30 e ≤ 60 (CI ^{(*)2}) > 60 (CI ^{(*)1}) Salinità mS/m ≤ 1000 ⁽⁸⁾ pH _(H2O) 4-12 Umidità % ≥ 20 per prodotti polverulenti ⁽⁷⁾ Ceneri % s.s. > 40 e ≤ 60 (CI ^{(*)3}) ≥ 10 e ≤ 40 (CI ^{(*)2}) > 10 (CI ^{(*)1}) H/C (molare) ⁽⁷⁾ $\leq 0,7$	---	Granulometria (passante mm 0,5-2-5) Azoto tot Potassio tot Fosforo tot Calcio tot Magnesio tot Sodio tot % C da carbonato Test fitotossicità e accrescimento (test lombrichi e o saggio germinazione/accrescimento) Max ritenzione idrica	⁽⁶⁾ sottratto il C da carbonati ⁽⁷⁾ Classe di qualità ⁽⁸⁾ Per utilizzo quale ammendante di substrati per ortovivavismo ≤ 100 ⁽⁷⁾ Indice di stabilità del carbonio ⁽⁷⁾ dato comunque da dichiarare

Fig. 4 - Allegato 2 Ammendanti modificato

Per essere utilizzati o commercializzati i concimi devono soddisfare gli obblighi derivanti dalle direttive della legge italiana e devono essere inclusi in un registro nazionale. Per l'inserimento di nuovi prodotti nelle liste di permesso fertilizzanti, essi devono soddisfare alcuni requisiti. Per esempio, le proprietà devono essere accuratamente caratterizzate dal punto di vista chimico, fisico e tossicologico utilizzando metodi ufficiali standard. Il loro processo di produzione ed il loro utilizzo devono essere tracciabili e standardizzati, e la società produttiva deve essere registrata nei registri dei produttori di fertilizzanti.

Dal momento che ogni biochar prodotto ha caratteristiche uniche, dovute alla diversa biomassa di partenza ed ai diversi processi produttivi, non è possibile includere genericamente tutti i biochar nell'elenco degli ammendanti. Infatti, secondo la legge

italiana, ogni singolo tipo di biochar dovrebbe essere caratterizzato, descritto, testato ed approvato per l'uso. Per risolvere questo problema a livello mondiale, l'organizzazione International Biochar Initiative (IBI) sta promuovendo un programma di certificazione del biochar, il cui obiettivo primario è quello di creare un sistema standardizzato e riconosciuto di certificazione. Per ottenere la certificazione, i materiali devono essere conformi alle norme dell'IBI quindi rientrare nei requisiti fisico-chimici e passare i test svolti ad identificare la presenza di potenziali sostanze tossiche. Lo scopo finale del programma è quello di fornire ai produttori di biochar la possibilità di certificare i loro prodotti per consentirne l'uso o la vendita come ammendante ed allo stesso tempo garantirne la loro sicurezza.

Bibliografia

Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* 131:374–379. DOI:10.1016/j.biortech.2012.12.165

Anderson CR, Condrón LM, Clough TJ, Fiers M, Stewart A, Hill RA, Sherlock RR (2011) Biochar induced soil microbial community change: implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus. *Pedobiologia* 54: 309-320. DOI:10.1016/j.pedobi.2011.07.005

Antal MJ, Grønli M (2003) The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind Eng Chem Res* 42(8):1619-1640

Basu P (2010) Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory. Elsevier. 365 pp

Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, Brown RC (2009) Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28: 386-396. DOI: 10.1002/ep.10378

Clough TJ, Condrón LM, Kammann C, Müller C (2013) A review of biochar and soil nitrogen dynamics. *Agronomy* 3: 275-293. DOI:10.3390/agronomy3020275

Daud WMAW, Ali WSW, Sulaiman MZ (2001) Effect of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palm shell. *J Chem Technol Biotechnol* 76: 1281-1285

de Jong W, Pirone A, Wòjtowicz MA (2003) Pyrolysis of *Miscanthus giganteus* and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics. *Fuel* 82 :1139-1147

Demirbas A (2004) Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J Anal Appl Pyrol* 72(2): 243-248

Demirbas A, Balat M (2007) Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: a review. *J Sci Ind Res* 66:797-804

De Pasquale C, Marsala V, Berns AE, Valagussa M, Pozzi A, Alonzo G, Conte P (2012) Fast field cycling NMR relaxometry characterization of biochars obtained from an industrial thermochemical process. *J Soil Sediment* 12(8): 1211-1221

Gaskin JW, Steiner C, Harris K, Das KC, Bibens B (2008) Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *T Asabe* 51: 2061–2069

Granastein D, Kruger CE, Collins H, Galinato S, Garcia-Perez M, Yoder J (2009) Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as a soil amendment. Final project report. Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Wenatchee, WA. 168 pp

Keech O, Carcaillet C, Nilsson MC (2005) Adsorption of allelopathic compounds by wood-derived charcoal: the role of wood porosity. *Plant and Soil* 272:291–300

Klinghoffer N, Castaldi MJ, Nzihou A (2011) Beneficial use of ash and char from biomass gasification. In: Proceedings of the 19th Annual North American Waste-to-Energy Conference NAWTEC19 May 16-18 Lancaster, Pennsylvania, USA

Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, Hamid R, Ottner F, Liedtke V, Schwanninger M, Gerzabek MH, Soja G (2012) Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *J Environ Qual* 41: 990–1000

Krull ES, Baldock JA, Skjemstad JO, Smernik RJ (2009) Characteristics of biochar: Organo-chemical properties. In: Lehmann J, Joseph S (Eds) *Biochar for Environmental Management, Science and Technology*. Earthscan, London

Laird DA, Rogovska NP, Garcia-Perez M, Collins HP, Streubel JD, Smith M (2011) Pyrolysis and biochar – opportunities for distributed production and soil quality enhancement. In: Braun R (Eds) *Sustainable alternative fuel feedstock opportunities, challenges and roadmaps for six U.S. regions*. Proceedings of the Sustainable Feedstocks for Advanced Biofuels Workshop

Lehmann J (2007) Bio-energy in the black. *Front Ecol Environ* 5(7): 381–387

Lehmann J, Joseph S (Eds) (2009) *Biochar for environmental management: an introduction*. In: Lehmann J and Joseph S (Eds) *Biochar for environmental management - science and technology*. Edited Earthscan, London, pp 1-12

McKendry P (2002) Energy production from biomass (Part 3): Gasification technologies. *Bioresource Technol* 83: 55-63. DOI:10.1016/S0960-8524(01)00120-1

Mohan D, Pittman CU, Steele PH (2006) Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20: 848-889

Mohan D, Rajput S, Singh VK, Steele PH, Pittman Jr CU (2011) Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *J Hazard Mater* 188(1-3):319-333

Novak JM, Busscher WJ, Laird DL, Ahmedna M, Watts DW, Niandou MAS (2009) Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science* 174(2): 105-112

Rezaiyan J, Cheremisinoff NP (2005) *Gasification technologies – a primer for engineers and scientists*. CRC Press Taylor & Francis Groups, Boca Raton (FL)

Shinogi Y, Kanri Y (2003) Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource Technol* 90(3): 241-247

Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Fortier CA, Lima IM (2011) Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil, *J Agr Food Chem* 59: 2501–2510

Warnock DD, Lehmann J, Kuyper TW, Rilling MC (2007) Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant Soil* 309: 9-20

Yaman S (2004) Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers Manage* 45:651-671

Zhao I, Cao X, Masek O, Zimmerman A (2013) Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock source and production temperatures. *J Hazard Mater* 256-257: 1-9. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.04.015

II - CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DEI BIOCHAR

2.1 Tipologie di biochar impiegati

Nello svolgimento delle sperimentazioni sono stati impiegati quattro campioni di biochar prodotti a partire da matrici lignocellulosiche e forniti da due aziende italiane.

Biochar da pioppo

Il biochar da pioppo (P-Bc) è stato ottenuto dalla gassificazione a temperature elevate (1200°C), di trucioli di legno di *Populus spp* L., derivanti da impianti di silvicoltura a ciclo breve situati nel Nord Italia, nello specifico a Gadesco Pieve Delmona (CR); l'età della forestale a basso taglio era di cinque anni. Il gassificatore di tipo down-draft, open core, a letto fisso e sistema di stoccaggio del biochar, è stato sviluppato e brevettato dalla azienda AGT (Advanced Gasification Technology, Cremona). Nel gassificatore down-draft, il flusso gassificante viene immesso in equi-corrente verso il basso col combustibile. È necessario riscaldare la parte superiore del letto bruciando piccole quantità di combustibile oppure utilizzando una fonte di calore esterna. Il biochar ottenuto è privo di contaminanti quali pietre, metallo, gomma, plastica ed altri corpi estranei, figura 1.

Biochar da conifera 1 & 2

Il biochar originato da conifera (S-Bc) è stato ottenuto da un processo di pirogassificazione, a temperature fino a 1200°C, fornito dall'azienda Agrindustria s.n.c. di Cuneo. Il gassificatore utilizzato è di tipo verticale, a *letto fluido*, dove il flusso d'aria viene fatto passare in un letto di particolato inerte, per poi formare una miscela turbolenta che riscalda e pirolizza la biomassa.

Il materiale primario di partenza è costituito da soli scarti di potatura di conifere della zona di Cuneo nel Nord-ovest d'Italia. Anche in questo caso il prodotto ottenuto è privo di contaminanti quali pietre, metallo, gomma, plastica ed altri corpi estranei.

Distinguiamo un conifera 1 (S-Bc1) ed un conifera 2 (S-Bc2) in quanto i due materiali sono stati campionati in tempi di produzione differenti, anche se la tipologia del processo ed il feedstock risultano gli stessi, figura 1.

Biochar pellettato

Uno dei principali limiti del biochar, quando impiegato nel comparto florovivaistico, è che esso si presenta, nella maggior parte dei casi, con una granulometria molto fine e dunque

polverosa. Questo inconveniente fa sì che il materiale risulti difficilmente manipolabile, polveroso e di difficile incorporazione ad altri materiali, specialmente se lo si intende usare in piccoli contenitori (Dumroese, 2010). Per questo motivo, si ritiene che il biochar in forma pellettata sia molto più facile da utilizzare e provochi meno inconvenienti, in assenza di polvere che può fuoriuscire dai vasi con l'eluato o diffondere nell'ambiente (Vaughn, 2013).

In letteratura si ritrovano pochi lavori che hanno specificamente come oggetto un biochar pellettato, anche se molti studi concordano nell'affermare la maggiore praticità del biochar pellettato rispetto alle altre sue forme. I lavori sopra citati hanno dimostrato che il biochar pellettato aumenta in maniera sostanziale la densità apparente del substrato a cui esso è aggiunto, e che ha effetti positivi sulla altezza delle piante.

Il biochar pellettato (SP-Bc) studiato proviene da un processo di gassificazione a temperature elevate (1200°C), sviluppato e brevettato dall'azienda AGT (Advanced Gasification Technology) di Cremona. La biomassa impiegata (legno vergine di conifera, è stata pellettata prima del trattamento termico), figura 1.

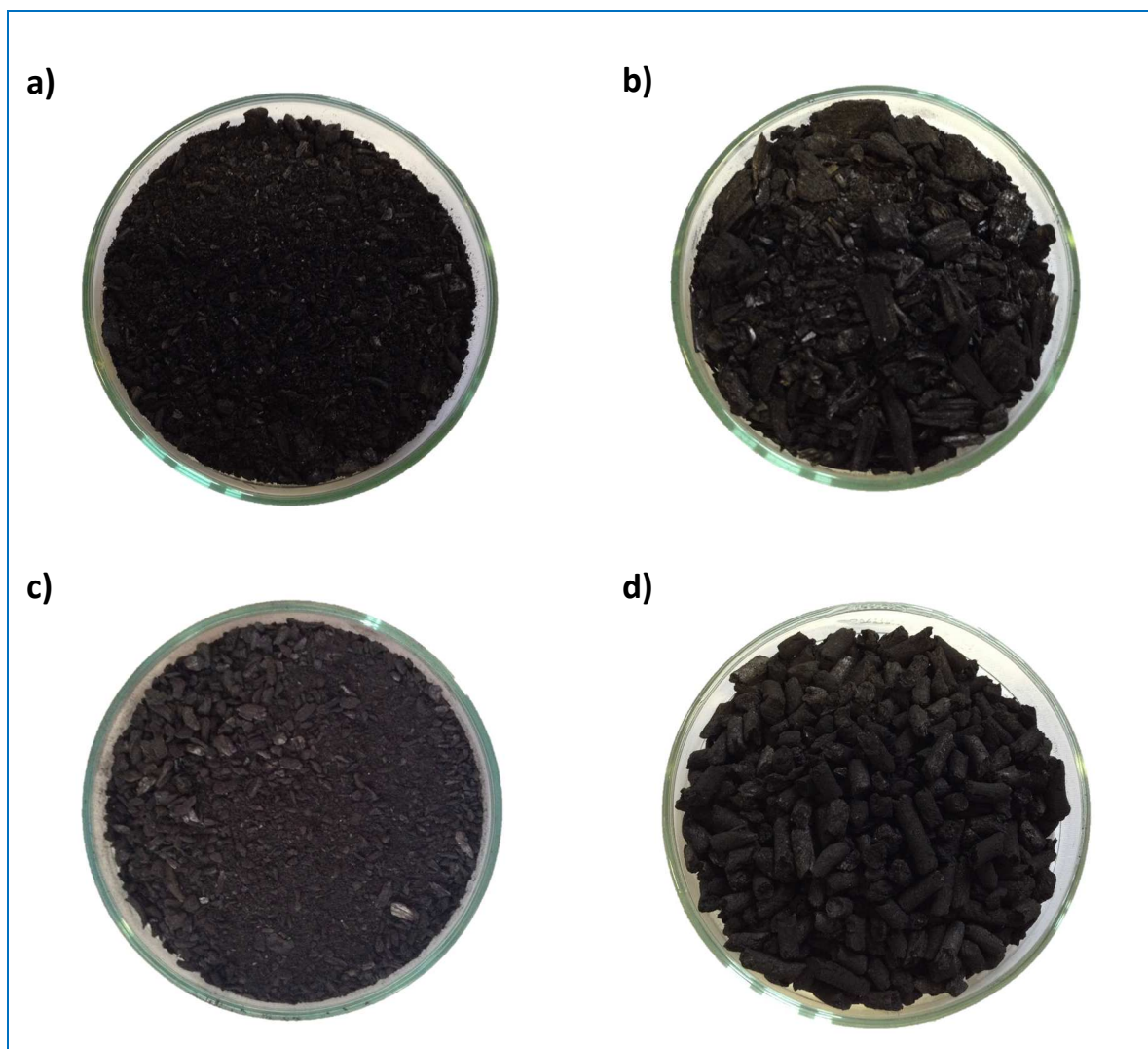


Fig. 1 - a) biochar di pioppo P-Bc; b) biochar di conifera 1 S-Bc1;
c) biochar di conifera 2 S-Bc2; d) biochar di conifera pellettato SP-Bc

2.2 Parametri determinati

Poiché in questa sede il biochar è considerato un potenziale materiale componente un substrato di coltivazione, le sue proprietà chimiche, fisiche e idrologiche sono state determinate, ove possibile, seguendo le direttive delle norme europee per substrati di coltivazione e ammendanti del suolo. In particolare pH e conducibilità elettrica sono stati misurati in un estratto in acqua ottenuto con un rapporto di estrazione acqua/materiale pari a 1:5 v/v (UNI EN 13037, 2012; UNI EN 13038, 2012). La densità reale delle particelle di biochar è stata calcolata sulla base del contenuto di sostanza organica e ceneri (UNI EN 13039, 2011). Le proprietà fisiche come grado di restringimento, densità apparente secca, porosità totale e volume per l'aria e per l'acqua sono stati determinati secondo la norma UNI EN 13041 (2012).

Poiché le proprietà idrologiche giocano un ruolo fondamentale nel determinare il comportamento di un substrato nel vaso, viene descritto dettagliatamente il metodo impiegato per misurare la relazione di ciascun biochar e di ciascuna miscela biochar/torba con aria e acqua.

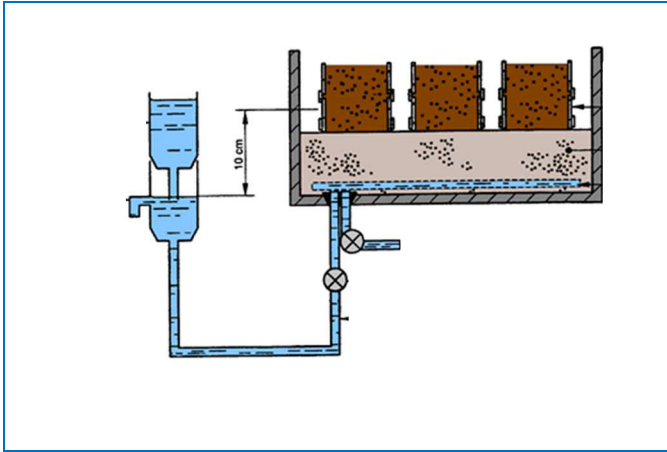


Fig. 2 - Cassetta tensiometrica

La cassetta tensiometrica (Fig. 2) è uno strumento utilizzato per valutare la capacità di ritenzione idrica dei campioni di substrato. Un cilindro metallico di dimensioni note (diametro 101 mm; altezza 50 mm; volume 400.4 cm³) viene riempito con il campione. Il campione viene poi portato a saturazione e posto

sulla superficie della cassetta tensiometrica, anche questa riempita con materiale poroso umido. In seguito il dispositivo di drenaggio viene posizionato all'altezza corrispondente al potenziale che si vuole indagare: a meno 10, 30 e 50 centimetri di altezza della colonna di acqua, corrispondenti a valori di potenziale pari a pF 1, pF 1.5 e pF 1.7. Dopo aver pesato il campione in corrispondenza dei valori prescelti di potenziale, i campioni vengono portati in stufa ad una temperatura di 105°C per circa 48 ore, allo scopo di ottenere il peso secco. Sottraendo il peso secco di ogni campione al peso del medesimo campione per ogni condizione di potenziale, è possibile risalire al contenuto di acqua per ogni livello del potenziale matriciale. Per l'analisi dei biochar tal quali, si è limitata l'analisi alla sola determinazione dei valori ottenuti in corrispondenza del pF 1, mentre per le miscele dei biochar con torba sono stati determinati tutti i punti previsti dal metodo.

Tramite impiego di vagli a maglie di diversa dimensione, è stata valutata la distribuzione granulometrica delle particelle nei biochar. Inoltre, sui primi tre campioni di biochar è stata determinata la superficie specifica BET (m²·g⁻¹) dei pori di diametro 0.3-1.5 nm (micropori). L'analisi è stata effettuata sul materiale essiccato e macinato tramite adsorbimento di CO₂ a 273° K, utilizzando un porosimetro NOVA2200e Quantachrome Surface Area ed un analizzatore di dimensione dei pori (Quantachrome, Boynton Beach, FL, Stati Uniti d'America), (Adani et al., 2011).

Per quanto riguarda la caratterizzazione chimica, il contenuto totale e solubile in acqua di Ca, Mg, K, P, Mn, Cu, Zn e Fe sono stati determinati rispettivamente dopo una digestione con HNO₃ in microonde (Zheljazkov e Warman 2002) e dopo un'estrazione in acqua con rapporto 1:5 v/v (EN 13652, 2001). Gli elementi sono stati poi rilevati tramite spettrometro di massa ICP-MS (Agilent Technologies, USA). Il tenore di N totale è stato determinato in accordo con il metodo UNI EN 13654-1 (2001).

2.3 Risultati

Tab. 1 - Proprietà fisiche dei biochar (media±deviazione standard)

	Unità	S-Bc1	P-Bc	SP-Bc	S-Bc2
Distribuzione granulometrica p/p	10-5 mm %	28.8 ± 1.7	3.9±0.4	11.5±1.2	5.3±0.2
	5-3.3 mm %	17.6±0.7	8.7±0.5	58.6±1.7	16.8±0.5
	3.3-2 mm %	15.8±0.4	14.8±0.7	6.9±0.6	19.3±0.2
	< 2 mm %	37.8±1.5	72.6±2.9	23.0±0.9	58.5±0.8
Porosità totale	% vol	91.8	90.7	72.7	92.8
Aria pF 1	% vol	63.0±1.2	34.1±3.2	33.1±2.3	42.5±3.4
Acqua pF 1	% vol	28.8±1.2	56.6±3.2	39.6±2.3	50.3±3.4
Grado di restringimento	% vol	1.3±0.1	1.1±0.1	nd	0.9±0.0
Microporosità (0.3-1.5 nm)	m ² g ⁻¹	380±23.3	477±3.1	545±4.3	nd

nd = non determinato

La distribuzione granulometrica delle particelle è influenzata principalmente dalla natura del materiale che origina il biochar e dalle condizioni in cui avviene la pirolisi (Cetin et al., 2004). L'influenza della biomassa di partenza sulle proprietà fisiche del prodotto finale è già stata discussa da vari Autori: pannelli a base di biomasse legnose generano biochar prevalentemente grossolani, mentre i biochar da residui colturali hanno una struttura più fine (Sohi et al., 2009). Downie et al. (2009) hanno dimostrato come, a parità di granulometrie di partenza, le dimensioni delle particelle diminuiscono all'aumentare della temperatura a cui avviene la pirolisi (da 450 a 700 °C). Inoltre, durante la pirolisi, aumentando la pressione a 10 e 20 bar, si ottengono particelle con dimensioni maggiori a causa di fenomeni di fusione e unione tra particelle (Cetin et al., 2004). La conoscenza della granulometria del biochar è importante sia per determinare la predisposizione o meno per ciascuna applicazione, sia per scegliere il modo più adeguato di distribuzione-dosaggio (Downie et al., 2009).

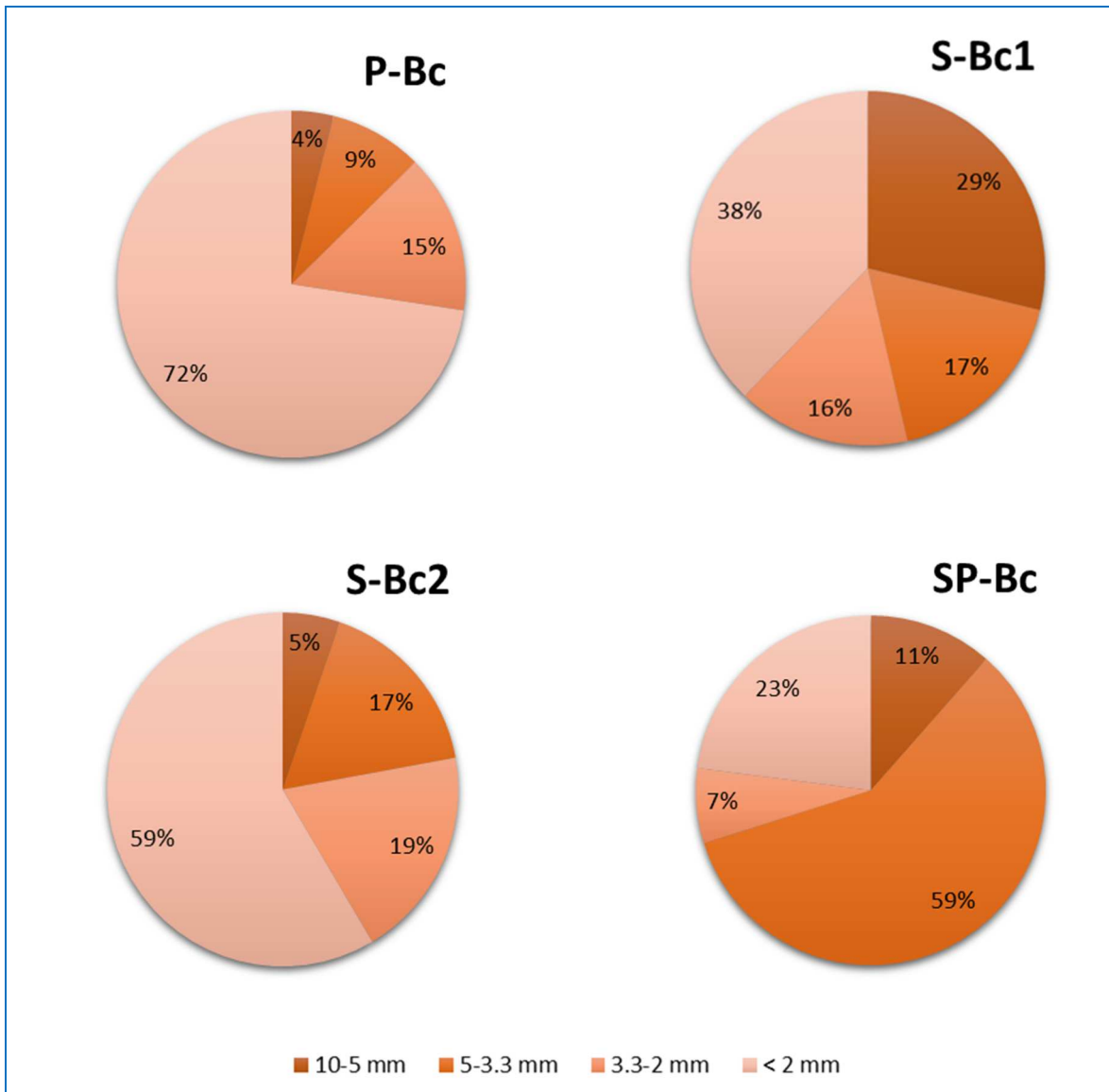


Fig. 3 - Rappresentazione grafica della ripartizione granulometrica di ciascun biochar studiato

I biochar hanno diverse granulometrie (Fig. 3): nel biochar da conifera1 si osserva una più equilibrata distribuzione granulometrica delle particelle, mentre nel biochar da pioppo e da conifera2 prevale la componente fine, costituita da particelle inferiori a 2 mm; il biochar ottenuto da pellet di legno di abete risulta influenzato dal trattamento fisico, in quanto predominano gli aggregati di diametro compreso tra 3.3 e 5 mm.



Fig. 4 - Suddivisione granulometrica di 500g di S-Bc1

Nonostante le diverse distribuzioni granulometriche, i biochar hanno percentuali di porosità totale simili eccetto il biochar pellettato (SP-Bc) che presenta valore inferiore. Tutti i biochar risultano comunque idonei come porosità, per la coltivazione fuori suolo che secondo Handreck e Black (2007) dev'essere >65%; le porosità totali rilevate sono comparabili ai valori medi presentati dai più comuni componenti organici e minerali (torba, fibra di cocco, cortecce o perlite) dei substrati di coltivazione (Aendekerk 2000).

Confrontando il biochar di conifera (S-Bc1) con quello da pioppo (P-Bc) si può sostenere, sulla base dei valori di capacità per aria ed acqua a pF 1 e di microporosità, che buona parte della porosità del primo è legata alle cavità inter-particellari, mentre nel secondo la porosità può dipendere in larga misura dalle cavità interne che si determinano per volatilizzazione di composti organici durante la gassificazione (Kloss et al., 2012).

Questi dati hanno evidenziato che i due biochar avevano un rapporto nel contenuto di aria/acqua opposto. Per quanto riguarda la porosità occupata dall'aria e dall'acqua a pF 1, si notano tre differenti situazioni: S-Bc1 mostra maggior capacità per l'aria mentre P-Bc e S-Bc2 sono maggiormente in grado di trattenere acqua; proprietà intermedie sono legate al biochar pellettato.

Il grado di restringimento nei biochar è trascurabile e questa proprietà può essere apprezzata nella creazione di miscele con torba. Infatti le torbe possono diminuire il loro volume dal 12% al 50% a causa dell'alternarsi di idratazione/essiccazione indotte dall'irrigazione/evapotraspirazione (Aendekerk 2000); questo comportamento negativo tipico delle torbe può essere attenuato mediante l'aggiunta di materiale altamente stabile e rigido come il biochar, riducendo così i danni all'apparato radicale durante la coltivazione.

Tab. 2 – Proprietà chimiche dei biochar (media \pm deviazione standard)

	Unità	S-Bc1	P-Bc	SP-Bc	S-Bc2
pH H_2O		11.1 \pm 0.1	9.7 \pm 0.1	10.5 \pm 0.0	10.7 \pm 0.0
EC	<i>mS m⁻¹</i>	32.5 \pm 1.0	23.0 \pm 2.3	40.6 \pm 7.1	36.6 \pm 0.7
CSC	<i>cmol⁺/kg</i>	315 \pm 21.8	243 \pm 7.9	nd	nd
Ceneri	<i>mg g⁻¹</i>	70.4 \pm 3.6	211 \pm 4.5	50.6 \pm 9.9	294 \pm 66
N _{tot}	<i>g kg⁻¹</i>	1.91 \pm 0.1	7.45 \pm 0.2	1.4 ^a	1.70 \pm 0.3
N-NH ₄ sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	0.98 \pm 0.2	1.21 \pm 0.0	nd	nd
P _{tot}	<i>g kg⁻¹</i>	0.49 \pm 0.1	5.05 \pm 0.0	1.52 \pm 0.2	4.70 \pm 0.0
P sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	2.32 ^a	80.71 \pm 1.3	3.82 \pm 0.6	114 \pm 0.9
K _{tot}	<i>g kg⁻¹</i>	7.37 \pm 0.3	9.75 \pm 0.0	6.75 \pm 1.8	43.30 \pm 1.6
K sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	1020 \pm 18	1496 \pm 89	158 \pm 18	42000 \pm 776
Ca _{tot}	<i>g kg⁻¹</i>	13.4 \pm 0.1	43.1 \pm 0.4	18.7 \pm 1.8	81.7 \pm 0.4
Ca sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	492 \pm 31	278 \pm 12	10.47 \pm 0.1	6071 \pm 22
Mg _{tot}	<i>g kg⁻¹</i>	1.72 \pm 0.2	7.64 \pm 0.2	2.89 \pm 0.4	11.60 \pm 0.1
Mg sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	69.0 \pm 0.2	71.3 \pm 3.2	3.31 \pm 0.2	10241 \pm 111
Fe _{tot}	<i>mg kg⁻¹</i>	214 \pm 28	553 \pm 22	132 \pm 0.4	1463 \pm 15
Fe sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	2.63 \pm 0.5	10.50 \pm 1.7	2.80 \pm 0.4	40 \pm 0.36
Mn _{tot}	<i>mg kg⁻¹</i>	304 \pm 80	198 \pm 1.1	248 \pm 5.8	2008 \pm 11
Mn sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	1.05 \pm 0.1	3.01 \pm 0.2	3.49 \pm 0.1	2.37 \pm 0.1
Zn _{tot}	<i>mg kg⁻¹</i>	22.2 \pm 6.9	213 \pm 21	135.5 \pm 2	247 \pm 6
Zn sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	0.14 \pm 0.1	0.84 \pm 0.0	0.01 \pm 0.0	2.63 \pm 0.0
Cu _{tot}	<i>mg kg⁻¹</i>	9.7 \pm 0.5	33.2 \pm 0.8	55.3 \pm 11.1	70.3 \pm 1.9
Cu sol.	<i>mg kg⁻¹</i>	0.05 ^a	0.43 \pm 0.0	0.01 \pm 0.0	6.75 \pm 0.1

nd = non determinato

^a determinazione in singolo

Osservando la tabella 2 si nota come tutti e quattro i biochar risultino fortemente alcalini; infatti, indipendentemente dalla materia prima di partenza, le elevate temperature raggiunte durante il processo di piro-gassificatore influenzano fortemente il pH dei prodotti finali, inducendo l'alcalinità. Dallo studio di Yuan et al. (2011), osservando la produzione di biochar a partire da colza, mais, soia ed arachidi a diverse temperature (300, 500 e 700 °C) si è visto che il pH dei biochar è aumentato con l'aumentare della temperatura di pirolisi ed esiste una correlazione positiva tra alcalinità e contenuto di carbonati, benché anche i gruppi carbossilici e ossidrilici possano contribuire all'alcalinità dei biochar. L'alcalinità dei biochar può essere attribuita a idrossidi di potassio e sodio, carbonati di magnesio e calcio ed alla riorganizzazione della sostanza organica (perdita di ossigeno e idrogeno con diminuzione dei gruppi idrossilici, carbonilici e carbossilici e incremento di condensazione e aromaticità), (Chun et al., 2004; Kim et al., 2012).

Le quantità di ceneri nei biochar sono coerenti con le materie prime impiegate nel processo di gassificazione: legno di pioppo e di abete rosso sono materiali a basso contenuto di ceneri, costituite principalmente da metalli alcalini (Ca, K, Mg), a differenza di altre biomasse vegetali come paglia di grano, stoppie di mais e panico vergato, ricche di sali minerali ed in particolare di silicio (Brewer et al., 2009; Kloss et al., 2012).

Per quanto riguarda il contenuto in azoto totale, il biochar da pioppo risulta maggiormente ricco; per molti degli altri nutrienti (K, Ca, Mg, Fe, Zn) si evidenzia la particolarità di S-Bc2 che presenta concentrazioni molto più elevate sia nella quota totale che idrosolubile anche a causa del maggiore contenuto in ceneri.

2.4 Conclusioni

In conclusione il biochar è ritenuto un materiale interessante come parziale sostituto della torba, poiché presenta caratteristiche complementari ad essa quali: densità apparente, pH, tenore in nutrienti, in particolare i biochar in esame si sono mostrati ricchi di potassio, soprattutto nella sua forma solubile.

Tra quelli studiati il biochar pellettato si presenta in una forma fisica più adatta all'uso rispetto alle altre granulometrie, senza però perdere in misura rilevante i suoi effetti benefici come l'attenuazione del grado di restringimento della torba.

Bibliografia

Adani F, Papa G, Schievano A, Cardinale G, D'Imporzano G, Tambone F (2011) Nanoscale structure of the cell wall protecting cellulose from enzyme attack. *Environ. Sci. Technol.* 45: 1107-1113

Aendekerk TGL (2000) International substrate manual: analysis, characteristics, recommendations. Elsevier International Business Information, Amsterdam, The Netherlands

Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, Brown RC (2009) Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28: 386–396. DOI: 10.1002/ep.10378

Chun Y, Sheng G, Chiou CT, Xing B (2004) Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ Sci Technol* 38: 4649-4655

Dumroese RK, Heiskanen J, Englund K, Tervahauta A (2011) Pelleted biochar: chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries. *Biomass Bioenerg* 35: 2018–2027. DOI:10.1016/j.biombioe.2011.01.053

Handreck K and Black N (2007) Growing media for ornamental plants and turf. UNSW Press Ltd, Sydney, Australia

Kim YS, Yang SJ, Lim HJ, Kim T, Lee K, Park CR (2012) Effects of carbon dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration curves. *Carbon* 50: 1510-1516

Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, Hamid R, Ottner F, Liedtke V, Schwanninger M, Gerzabek MH, Soja G (2012) Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *J Environ Qual* 41: 990–1000. DOI:10.2134/jeq2011.0070

UNI EN 13037 (2012) Soil improvers and growing media — Determination of pH

UNI EN 13038 (2012) Soil improvers and growing media - Determination of electrical conductivity

UNI EN 13039 (2011) Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash

UNI EN 13041 (2012) Soil improvers and growing media - Determination of physical properties - Dry bulk density, air volume, water volume, shrinkage value and total pore space

UNI EN 13652 (2001) Soil improvers and growing media. Extraction of water soluble nutrients and elements

UNI EN 13654-1 (2001) Soil improvers and growing media. Determination of nitrogen. Modified Kjeldahl method

Vaughn SF, Kenar JA, Thompson AR, Peterson SC (2013) Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Ind Crop Pro* 51: 437–443. DOI:10.1016/j.indcrop.2013.10.010

Yuan J, Xu R, Zhang H (2011) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour Technol*, 102: 3488–3497

Zheljazkov VD and Warman PR (2002) Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. *Compost Sci Util* 10: 197-203. DOI:10.1080/1065657X.2002.10702081

III - IL BIOCHAR PARZIALE SOSTITUTO DELLA TORBA

La torba è un materiale organico derivato dalla trasformazione di residui vegetali (principalmente muschi) in condizioni di elevata umidità e carenza di ossigeno. La torba si accumula in tempi molto lunghi (0.5-2 mm all'anno) e viene estratta principalmente per l'uso come combustibile in alternativa ai combustibili fossili, ma una quota di torba (circa lo 0.05 % della torba totale) viene impiegata come substrato di coltivazione per piante in vaso, grazie alle sue proprietà che sono ottimali per tale impiego. Tuttavia, considerata la sua funzione di riserva di carbonio e di acqua, e i crescenti costi di estrazione e trasporto, una contrazione dell'impiego nei substrati di coltivazione può risultare economicamente ed ambientalmente vantaggiosa. Molti potenziali candidati alla sostituzione, anche parziale, della torba vengono presi in considerazione nella formulazione di substrati di coltivazione, soprattutto di quelli destinati al mercato hobbistico.

Un buon substrato di coltivazione deve offrire alle radici delle piante cresciute in vaso la massima disponibilità di aria e acqua, in generale i substrati devono avere elevata porosità, avere un pH subacido e un ridotto contenuto di sali solubili, ospitare una flora microbica benefica in grado di contenere lo sviluppo di patogeni, dimostrare elevata stabilità sia fisica che biologica, permettere una facile gestione della concimazione ed infine una buona stabilità, cioè la capacità di mantenere nel tempo le proprie caratteristiche, soprattutto quelle fisiche (Bibbiani e Pardossi, 2004).

Alcuni studi hanno dimostrato che il biochar è potenzialmente in grado di intervenire su quasi tutti questi aspetti (Graber et al., 2010; Dumroese et al., 2011; Tian et al., 2012; Vaughn et al., 2013; Headlee et al., 2014). Questo è possibile grazie alle sue caratteristiche tra le quali predominante è il possedere un'elevata superficie reattiva, paragonabile a quella dell'argilla, dovuta ad una estesa porosità interna del materiale e che spiega quindi la maggior ritenzione di acqua e nutrienti e l'adsorbimento di molecole organiche e inorganiche. La sua reazione alcalina, dovuta all'abbondanza di carbonati e anioni organici, lo rende idoneo per aumentare il pH delle torbe. Il biochar favorisce infine la nutrizione delle piante non solo trattenendo i nutrienti sulle sue superfici reattive e quindi limitandone la lisciviazione (Brockhoff et al., 2010; Sohi et al., 2010; Beck et al., 2011; Altland e Locke 2012), ma anche attraverso un diretto apporto di nutrienti. Quest'ultimo è tuttavia un effetto minore, a causa della relativa scarsità di nutrienti nella maggior parte delle biomasse che originano i biochar, a cui fanno eccezione materiali ricchi in azoto come i letami e i compost.

3.1 L'utilizzo del biochar in colture in contenitore

Oltre che all'utilizzo del biochar in pieno campo, è possibile quindi ipotizzare un suo impiego anche per l'allevamento di piante in contenitore in miscela con altri materiali tradizionalmente utilizzati come componenti di substrati di coltivazione (torba, fibra di cocco, compost). Sono pochi e recenti gli studi sull'utilizzazione del biochar in coltivazioni fuori suolo, anche se negli ultimi 5 anni il numero di articoli pubblicati è aumentato. La maggior parte di questi studi ha riportato i benefici dell'utilizzo di biochar in substrati di crescita, sia in termini di miglioramento delle prestazioni della pianta (Graber et al., 2010; Dumroese et al., 2011; Tian et al., 2012; Vaughn et al., 2013; Headlee et al. 2014) che a livello ambientale, con la riduzione delle perdite di nutrienti a causa della lisciviazione (Brockhoff et al., 2010; Beck et al., 2011; Altland e Locke 2012).

La gestione della nutrizione, nel settore ortoflorovivaistico, è particolarmente critica poiché si opera in assenza di suolo. Le diverse interazioni tra radici, pH, e soluzione circolante vanno a complicarsi per via del poco volume a disposizione delle piante. Dumroese (2011), sottolinea che il comportamento dei substrati per l'allevamento di piante in vaso è totalmente diverso dal comportamento chimico e fisico di un suolo, e che questo comportamento è influenzato da quelle che sono le dinamiche all'interno del contenitore stesso.

In un lavoro di Vaughn et al. (2013), viene sottolineato che i maggiori benefici apportati dal biochar come parte di un substrato sono stati riscontrati quando questo è in dose inferiore o uguale a un quarto del volume. In questa circostanza, i benefici sono: ridotta perdita di nutrienti, riduzione della densità apparente e creazione di un ambiente benefico per i microrganismi. D'altro canto, quando il biochar sostituisce la torba in quote superiori al 25% del volume, i risultati sono meno soddisfacenti. Questo, secondo l'autore, è da imputarsi probabilmente all'aumento del rapporto C/N e all'espandersi del substrato quando l'acqua è aggiunta.

Il biochar influenza la composizione della soluzione circolante nei substrati in vari modi. Per prima cosa il materiale di partenza e la temperatura di produzione, influenzano il rilascio delle sostanze nutritive da parte del biochar, in particolare di cationi. Oltre a ciò, si è vista la sua capacità di trattenere nutrienti (Yao et al., 2012), in modo specifico nutrienti idrosolubili come $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (Clough et al., 2013).

Altro effetto indiretto del biochar può essere la sua capacità correttiva e la presenza di frazioni labili del carbonio (Anderson 2011).

3.2 Potere correttivo del biochar

È ampiamente riconosciuto come il pH del biochar aumenti incrementando la temperatura di combustione, a causa del maggior accumulo di ossidi di metalli alcalini (Yuan et al., 2011; Al-Wabel et al., 2013). Inoltre altro fattore importante che influenza la capacità correttiva di un biochar è la matrice da cui esso viene originato e la temperatura di processo. In biochar prodotti a partire da biomasse verdi, si è riscontrato il minor potere correttivo rispetto a quello di biochar derivati da lettiere avicole (Chan et al., 2009). Le temperature del processo di piro-gassificatore influenzano fortemente il pH dei prodotti finali, inducendo l'alcalinità, in particolare il legno di pioppo e di abete rosso sono materiali a basso contenuto di ceneri, contenenti metalli per lo più alcalini tra cui il calcio (Brewer et al., 2009; Kloss et al., 2012).

Il suo potere correttivo nel suolo è tuttavia condizionato dalle dosi di impiego e dal potere tampone del suolo stesso (Gundale e DeLuca, 2006).

Un maggior effetto correttivo del biochar si manifesta presumibilmente nei substrati di coltivazione, dove l'aggiunta di biochar può essere nettamente superiore e le condizioni ambientale maggiormente forti (temperature più elevate, umidità ottimale ecc.).

Studio del potere correttivo dei biochar in miscela con torba

Al fine di individuare la dose di biochar necessaria a neutralizzare l'acidità della torba senza raggiungere valori di pH non idonei all'allevamento delle piante in vaso, che richiedono in genere pH inferiori a quelli delle colture in pieno campo, sono state realizzate sette miscele di torba e biochar, impiegando dosi crescenti di biochar (S-Bc1), da 0 al 40% su base volumetrica. Le miscele sono state portate ad un tenore di umidità pari al 70% e si sono misurati i pH sia al momento della preparazione delle miscele che successivamente a 3 giorni di incubazione.

Come mostrato in tabella 1, all'aumentare della percentuale di biochar nelle miscele si osserva un proporzionale incremento del potere correttivo nei confronti dell'acidità della torba; tuttavia soltanto i dosaggi superiori (30% e 40%) consentono di raggiungere valori di reazione compatibili con la crescita della maggior parte delle specie vegetali. Il pH

osservato al momento della miscelazione non manifesta grosse variazioni dopo pochi giorni di contatto, tuttavia può essere necessario valutare la stabilizzazione del valore in incubazioni di maggiore durata.

Tab. 1 - Valori di pH osservati nelle miscele torba e biochar (estratto 1:5 v/v)

Miscela	Torba % v/v	Biochar % v/v	pH _{H₂O}	
			0 gg	3 gg
1	100	0	4.28 a	4.17 a
2	97.5	2.5	4.40 a	4.34 b
3	95	5	4.54 b	4.54 c
4	90	10	4.69 c	4.78 d
5	80	20	5.31 d	5.21 e
6	70	30	5.41 d	5.52 f
7	60	40	5.98 e	6.07 g

Medie in colonna seguite da lettere uguali non differiscono significativamente tra loro (Test di Duncan per $p=0.05$)

Ciò è stato effettuato negli studi successivi, in cui sono state utilizzate miscele di torbe e biochar diversi, in prove di incubazione e test di crescita, ed il pH del substrato è stato monitorato durante tutta la sperimentazione. In tabella 2 si riportano i valori di pH misurati all'inizio e al termine delle diverse sperimentazioni.

Tab. 2 - Valori di pH osservati in miscele torba e biochar all'inizio e al termine delle sperimentazioni (estratto 1:5 v/v)

		pH _{H₂O}		
		Tempo 0	Tempo finale (senza piante)	Tempo finale (con piante)
Esperimento 1 (Durata: 36 gg)	Torba tq°	4.3±0.0	-	-
	S-Bc1 30% + torba 70%	6.5±0.1	6.1±0.1	5.5±0.1
	P-Bc 30% + torba 70%	6.8±0.0	6.8±0.1	6.7±0.1
	Torba+CaCO ₃	7.3±0.1	6.6±0.3	5.9±0.1
Esperimento 2 (Durata: 55 gg)	Torba tq°	4.3±0.0	-	-
	SP-Bc 20% + torba 80%	5.6±0.0	7.1± 0.1	6.8±0.2
	Torba+CaCO ₃	5.9±0.1	4.3± 0.0	4.4±0.1
Esperimento 4 (Durata: 115 gg)	P-Bc 8.5% + torbe 84.9% *	7.6±0.1	-	6.8±0.2
	S-Bc2 2.5% + torbe 89.8% *	5.9±0.2	-	5.1±0.2
	Mix torbe e perlite + CaCO ₃	6.2±0.0	-	5.3±0.4

° non inclusa nell'esperimento

* la restante percentuale è rappresentata da perlite

In tutte e tre le sperimentazioni, il confronto tra i valori del pH a inizio e fine prova mette in luce come nelle miscele controllo il carbonato di calcio neutralizzi immediatamente l'acidità attiva della torba, che tuttavia viene parzialmente ripristinata dalla quota di acidità potenziale. I diversi livelli di pH raggiunti nei controlli sono da imputare alle differenti forniture di torba ed ai dosaggi di carbonato di calcio, estrapolati da prove di incubazione preliminarmente condotte prima di ciascun esperimento. Le miscele contenenti il biochar studiate nell'esperimento 1 in assenza di piante hanno mantenuto quasi invariato il valore iniziale di pH e nel caso in cui questo è diminuito (S-BC1), il suo abbassamento è stato minore rispetto a quello della torba corretta. Il biochar in forma pellettata ha indotto un marcato innalzamento del pH, dimostrando un elevato potere correttivo, che tuttavia si estrinseca lentamente, probabilmente a seguito della completa idratazione dei granuli di pellet.

L'effetto della presenza di piante sul pH delle miscele è chiaramente mostrato dal confronto fra i valori di pH misurati al termine della prova nelle tesi con e senza pianta. Nelle condizioni confinate, le radici delle piante inducono una marcata acidificazione, che è contrastata soprattutto dal biochar P-Bc.

Prova di correzione con biochar a diversa granulometria

Per rilevare l'influenza delle dimensioni delle particelle di biochar sulle sue proprietà correttive si sono saggiate tre differenti frazioni granulometriche di un biochar (S-Bc1). Nella tabella sottostante viene riportato lo schema dei trattamenti utilizzati.

Tab. 3 - Schema dei trattamenti

Tesi	Frazione granulometrica	Dose biochar
	mm	% v/v
G ₁ 30	10-6	30
G ₁ 40	10-6	40
G ₂ 30	6 - 3.35	30
G ₂ 40	6 - 3.35	40
G ₃ 30	< 3.35	30
G ₃ 40	< 3.35	40

Poiché al variare della granulometria del biochar utilizzato per realizzare le miscele, le caratteristiche idrologiche si modificano, è stato necessario aggiungere quantità differenti di acqua per portare tutti i trattamenti allo stesso livello di umidità, come misurato dal 'fist test' (sistema empirico riportato nei metodi UNI-EN per determinare il livello di umidità idoneo alla germinazione dei semi) (UNI-EN 16086-1:2012) passando dal 68% di umidità della miscela con biochar grossolano al 75% della miscela con la frazione più fine. Il pH delle miscele messe ad incubazione è stato misurato a 0, 7, 14 e 22 giorni. Queste sono state messe a confronto con un controllo costituito dalla sola torba ed uno costituito dalla torba calcitata con 2.5 g di CaCO₃, dose necessaria affinché si raggiunga un valore di pH idoneo alla coltivazione in vaso. I risultati sono riportati in tabella 4.

Tab. 4 - Valori di pH osservati nelle miscele con biochar a diversa granulometria nel corso della prova di incubazione (estratto 1:5 v/v)

Tesi	pH H ₂ O							
	0 gg		7gg		14 gg		22 gg	
G ₁ 30	4.71	b A	5.11	b B	5.17	b B	5.22	b B
G ₁ 40	5.21	e A	5.39	d B	5.53	d BC	5.57	d C
G ₂ 30	4.84	c A	5.19	c B	5.34	c B	5.29	c B
G ₂ 40	4.99	d A	5.48	e B	5.62	d C	5.63	e C
G ₃ 30	5.54	f A	5.87	F B	5.94	e B	5.94	f B
G ₃ 40	5.71	g A	6.15	g B	6.31	f C	6.30	g C
Torba tq	4.26	a ns	4.23	a	4.29	a	4.29	a
Torba + CaCO ₃	5.62	fg C	5.09	b A	5.21	b B	5.22	b B

Medie in colonna seguite da lettere minuscole uguali non differiscono per $p=0.05$ (test di Duncan); medie in riga seguite da lettere maiuscole uguali non differiscono per $p=0.05$ (test di Duncan)

Il tempo di stabilizzazione del pH è risultato funzione della dose di biochar saggiata: infatti, le miscele con il 30% di biochar hanno stabilizzato il pH in circa sette giorni, indipendentemente dalla granulometria utilizzata, mentre invece le miscele con il 40% di biochar invece hanno indotto tempi di stabilizzazione più lunghi, tre settimane per la classe granulometrica più grossolana, due settimane per le altre due. Le frazioni più fini probabilmente sono più reattive del materiale grossolano ed esplicano la loro funzione correttiva più rapidamente. La frazione più grossolana gioca un ruolo più importante nel migliorare l'ambiente fisico (ritenzione idrica, porosità, miglioramento della struttura, trattenimento dei nutrienti etc. etc.) che per il loro potere correttivo.

L'andamento del pH nel trattamento con carbonato di calcio è differente rispetto a quello osservato nelle tesi con biochar; il carbonato di calcio infatti, per la sua solubilità accresciuta dalle ridotte dimensioni delle particelle, neutralizza immediatamente l'acidità attiva della torba che tuttavia viene parzialmente ripristinata dalla quota di acidità potenziale. Il biochar di contro induce una lenta neutralizzazione delle miscele con un effetto finale, per il trattamento G₁₃₀, simile a quello causato dall'aggiunta di 2.5 g/L di carbonato. Nella figura 1, sono riportati in forma grafica i risultati ottenuti.

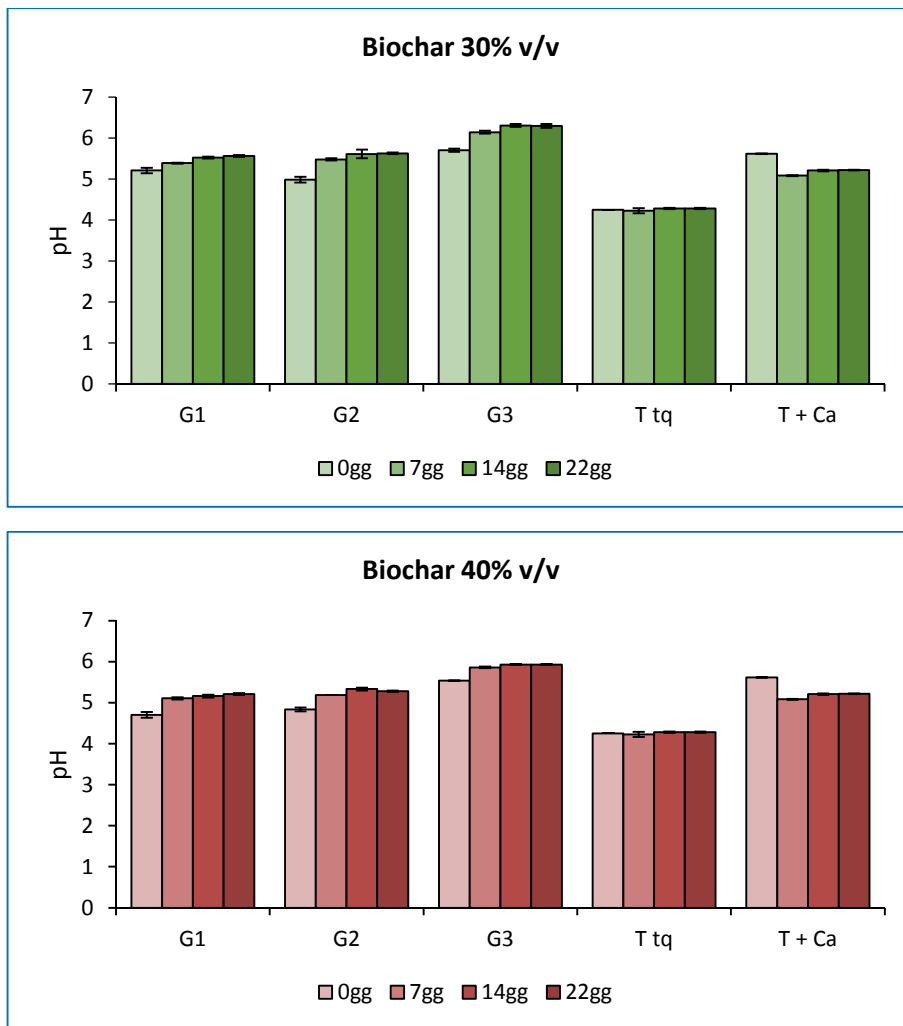


Fig. 1 - Effetto della granulometria sull'evoluzione del pH in miscele torba/biochar

3.3 Conclusioni

Con gli studi effettuati è stato chiaramente dimostrato che il biochar esercita un potere correttivo nei confronti della acidità della torba, anche a dosaggi che non comportano, come si vedrà nei successivi capitoli, effetti negativi sulle colture. Pertanto l'impiego dei

biochar nei substrati di coltivazione a base di torba evita l'aggiunta di correttivi calcici o calcio-magnesiaci, riducendo quindi i costi di produzione. Inoltre, il suo effetto si mantiene nel tempo manifestando così un effetto residuo che può essere molto utile in coltivazione. Ovviamente è da tenere in considerazione la distribuzione granulometrica delle sue particelle, per calcolarne il corretto dosaggio. Difatti la frazione più fine del biochar si è dimostrata la più reattiva, sia per quanto riguarda la velocità con cui esplica il suo potere correttivo, sia per l'intensità della correzione, rispetto alle altre frazioni.

Bibliografia

Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* 131:374–379. DOI:10.1016/j.biortech.2012.12.165

Altland JE, Locke JC (2012) Biochar affects macronutrient leaching from a soilless substrate. *HortScience* 47: 1136–1140

Beck DA, Johnson GR, Spolek GA (2011) Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environ Pollut* 159: 2111–2118

Bibbiani C, Pardossi A (2004) *Quaderno Arsia 5/2004 Le proprietà fisiche e idrauliche dei substrati di coltivazione*

Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, Brown RC (2009) Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28: 386–396. DOI: 10.1002/ep.10378

Brockhoff SR, Christians NE, Killorn RJ et al. (2010) Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turf grass root zones amended with biochar. *Agron J* 102: 1627-1631

Chan KY, Xu Z (2009) Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. In: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Lehmann, J. & Joseph, S. eds, Earthscan

Dumroese RK, Heiskanen J, Englund K, Tervahauta A (2011) Pelleted biochar: chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries. *Biomass Bioenerg* 35: 2018–2027. DOI:10.1016/j.biombioe.2011.01.053

Graber ER, Harel YM, Kolton M, Cytryn E, Silber A, David DR, Tsechansky L, Borenshtein M, Elad Y (2010) Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant Soil* 337: 481–496. DOI:10.1007/s11104-010-0544-6

Gundale MJ and DeLuca TH (2006) Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *Forest Ecol Manag* 231: 86–93. DOI:10.1016/j.foreco.2006.05.004

Headlee WL, Brewer CE, Hall RB (2014) Biochar as a substitute for vermiculite in potting mix for hybrid poplar. *Bioenerg Res* 7: 120–131. DOI 10.1007/s12155-013-9355-y

Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, Hamid R, Ottner F, Liedtke V, Schwanninger M, Gerzabek MH, Soja G (2012) Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *J Environ Qual* 41: 990–1000. DOI:10.2134/jeq2011.0070

Sohi SP, Krull E, Lopez-Capel E, Bol R (2010) A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, 105: 47-82. Elsevier international

Tian Y, Sun X, Li S, Wang H, Wang L, Cao J, Zhang L (2012) Biochar made from green waste as peat substitute in growth media for *Calathea rotundifolia* cv *Fasciata*. *Sci Hort* 143: 15–18. DOI:10.1016/j.scienta.2012.05.018

UNI-EN 13086-1:2012 Determinazione degli effetti sulle piante. Parte 1: Prova di crescita in vaso con cavolo cinese.

Vaughn SF, Kenara JA, Thompsona AR, Petersonb SC (2013) Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Ind Crop Pro* 51: 437–443. DOI:10.1016/j.indcrop.2013.10.010

Yuan J, Xu R, Zhang H (2011) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technol* 102: 3488–3497

IV - INTERAZIONE CON I NUTRIENTI

La gestione della nutrizione, nel settore ortoflorovivaistico, è particolarmente critica poiché si opera in un ambiente confinato, nel quale il suolo è sostituito con materiali a basso o nullo tenore in nutrienti. Inoltre le interazioni tra radici, substrato e soluzione circolante sono particolarmente intense e complesse a causa della competizione tra le radici per lo spazio, che può indurre elevata densità radicale.

4.1 L'azoto

L'azoto, pur costituendo il 78% dell'atmosfera terrestre, a causa della sua forma molecolare pressoché inattiva, non può essere metabolizzato direttamente dalle piante superiori. Nel suolo è presente soprattutto in composti organici (Violante, 2013). Questa frazione segue le complesse vicende della sostanza organica, per cui attraverso i processi di mineralizzazione e fissazione viene gradualmente rinnovata. La sua mineralizzazione porta alla formazione di ammonio e nitrato, che hanno caratteristiche e comportamento differente. Lo ione nitrico (NO_3^-) è facilmente assorbito dalle piante, non viene trattenuto dai colloidali del terreno e si trova in soluzione e può essere facilmente dilavato dalle acque di percolazione. L'azoto ammoniacale viene invece fissato come catione ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) dalla capacità di scambio. Queste due forme di azoto sono le più attive, sebbene nel complesso costituiscano una frazione esigua dell'azoto totale, spesso inferiore al 2%.

In letteratura sono presenti svariate informazioni sulle alterazioni del ciclo dell'azoto nel suolo da parte del biochar (Clough et al., 2013; Nelissen et al., 2012), sia in modo diretto (adsorbimento di $\text{NH}_4^+\text{-N}$, immobilizzazione di $\text{NO}_3^-\text{-N}$) sia con meccanismi indiretti (stimolazione dell'attività microbica, modifica del pH, effetti fisici sulla ritenzione idrica, diffusione dei gas).

In particolare, il potere di ritenzione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ del biochar è stato ampiamente riportato come un possibile meccanismo che coinvolge non solo la capacità di scambio cationico, ma anche un vero e proprio intrappolamento fisico nella struttura dei pori del biochar. Uno studio svolto con l'impiego di ^{15}N ha chiaramente dimostrato che l'ammonio adsorbito dal biochar è disponibile per le piante (Taghizadeh-Toosi et al. 2012). Il ruolo potenziale del biochar rispetto all'adsorbimento di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{NO}_3^-\text{-N}$ è stato chiarito in uno studio di Yao et al. (2012) che riporta come la capacità di adsorbimento varia ampiamente in base al feedstock di partenza ed alla temperatura di pirolisi. Inoltre Clough et al. (2013)

dimostrano che il biochar rimuove NO_3^- -N dalla soluzione tramite adsorbimento e stimola la mineralizzazione dell'azoto organico.

L'ossidazione biologica dell'azoto nel suolo è accelerata dall'aggiunta di materia organica derivata dalla pirolisi di scarti di segale (Maestrini et al., 2014); Prommer et al. (2014) riportano un incremento dei tassi di nitrificazione in un suolo addizionato con un biochar proveniente da scarti legnosi e uno studio di Song et al. (2014) rivela che steli di piante di cotone pirolizzati influenzano l'attività e la composizione dei batteri ossidanti dell'ammoniaca in microcosmi di suoli alcalini.

La presenza di batteri nitrificanti è molto ridotta nelle torbe, ma questi possono aumentare fino a mille volte dopo la coltivazione e la semina di suoli torbosi (Herlihy, 1972); substrati di coltivazione a base di torba hanno un basso numero di popolazione microbica e scarsa attività (Lang e Elliot, 1991) a causa delle condizioni di acidità e per la scarsa presenza di nutrienti nelle torbiere d'origine. In substrati di coltivazione contenenti corteccia di pino e in miscele di torba e perlite e torba e pomice è stata osservata una rapida comparsa di attività nitrificante (Niemiera e Wright 1987; Altland e Locke 2012; Zaccheo et al., 2013).

Capacità di adsorbimento dell'azoto di P-Bc e S-Bc1

Per verificare la capacità di trattenimento dell'azoto, nelle sue forme nitrica e ammoniacale, da parte dei biochar in studio, sono state realizzate due prove di adsorbimento in tempi brevi dell'ammonio e del nitrato, condotte sul biochar da pioppo e su quello da conifera 1, impiegando soluzioni di solfato di ammonio e di nitrato di calcio.

Come mostrato in Fig.1, le prove di adsorbimento dimostrano come entrambi i biochar abbiano una capacità di trattenimento dell'azoto ammoniacale che varia, a seconda del materiale e della concentrazione della soluzione esterna, tra il 48% ed il 77%. In particolare si osserva come il biochar da pioppo trattenga l'ammonio più efficientemente rispetto a quello da conifera. Prove preliminari hanno escluso la presenza di una significativa attività nitrificante in entrambi i trattamenti. Questo maggiore potere di ritenzione del biochar da pioppo per l' NH_4^+ -N può essere ricondotta alla sua superficie maggiormente ricca di microcavità.

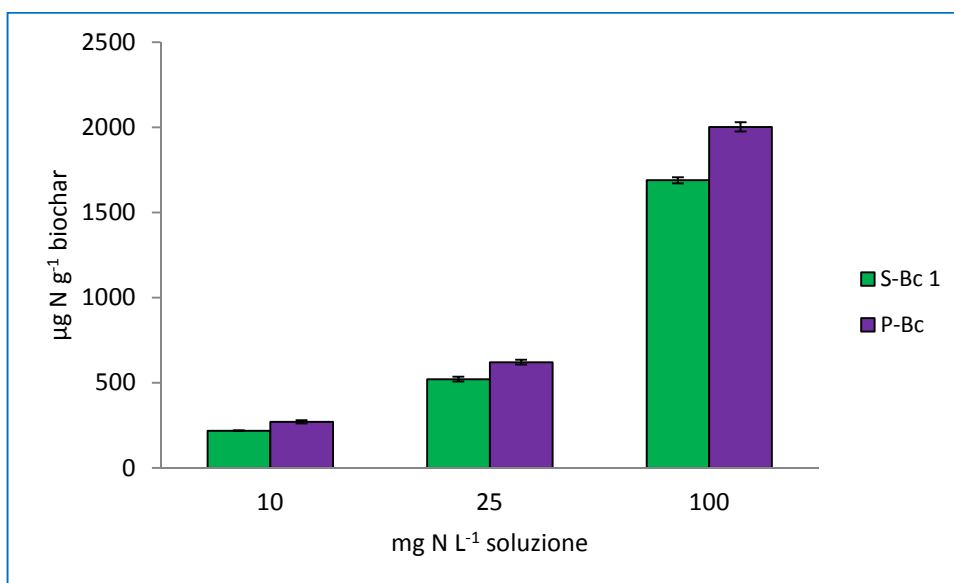


Fig. 1 - Adsorbimento di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dopo 16 h di contatto con una soluzione di solfato di ammonio

Le barre rappresentano la deviazione standard

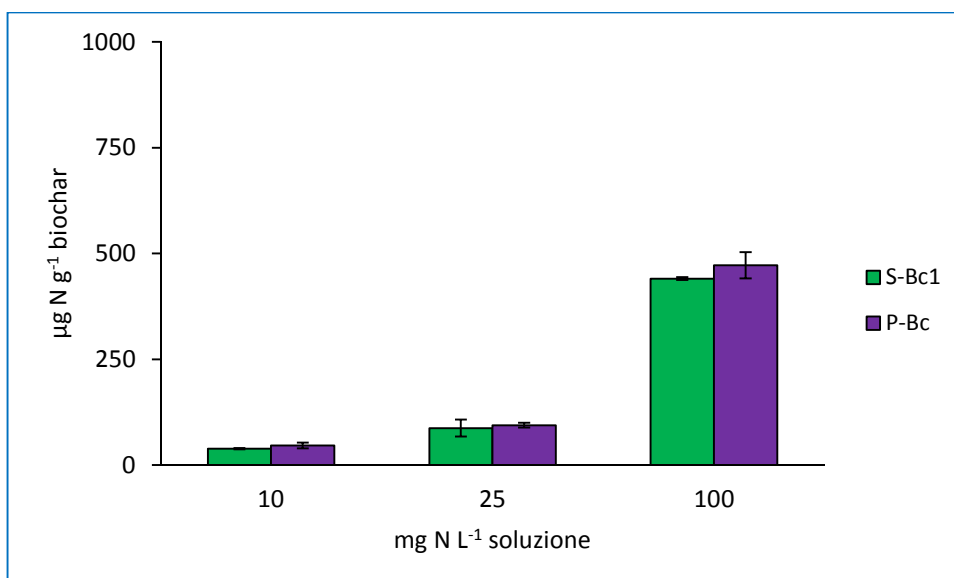


Fig. 2 - Adsorbimento di $\text{NO}_3^-\text{-N}$ dopo 16 h di contatto con una soluzione di nitrato di calcio

Le barre rappresentano la deviazione standard

Non si osserva altrettanta affinità per lo ione nitrico che viene sottratto dalla soluzione in quantità molto più ridotte; inoltre tra i due biochar non si osservano differenze significative.

Prova di caricamento dei biochar con azoto ammoniacale

Nella prova di caricamento si sono voluti testare due biochar, P-Bc e S-Bc1, come fertilizzanti a cessione modulata. Per far ciò sono stati messi a confronto con un campione di zeolite (un tectosilicato ampiamente impiegato per le sue capacità adsorbenti) ed un concime minerale idrosolubile.

I due biochar e la zeolite sono stati posti a contatto con una soluzione di solfato d'ammonio 0.5 M, messi ad agitare per sei giorni a temperatura ambiente e successivamente verificata la quota di azoto trattenuta. L'efficacia del caricamento con ammonio è stata valutata in una prova di incubazione ed in una di coltivazione di un substrato costituito da torba bionda di sfagno calcitata con CaCO_3 .

Influenza del biochar sulla dinamica dell'azoto ammoniacale e nitrico nella soluzione circolante

Nella figura 3 si riportano gli andamenti di azoto ammoniacale e nitrico rilevati nella soluzione circolante durante la prova di incubazione senza piante dell'esperimento 1.

In tutte le tesi si osserva una riduzione nella concentrazione di azoto in soluzione, derivante quasi unicamente dal fertilizzante idrosolubile, effetto che aumenta nel corso dell'incubazione (il 50% del fertilizzante è ritrovato dopo 15 giorni e solo il 20% dopo 36 giorni). Inoltre i rapporti tra la forma ammoniacale e quella nitrica sono profondamente influenzati dalla presenza e dal tipo di biochar.

Il biochar da pioppo infatti stimola la nitrificazione, probabilmente per un miglioramento del grado di ossigenazione del substrato dovuto alla sua maggiore porosità.

Infine, entrambi i biochar e la torba stessa dimostrano un'elevata capacità di sottrarre $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dalla soluzione circolante; dal punto di vista delle applicazioni in serra, le proprietà delle piante coltivate fuori suolo sono profondamente influenzate dai diversi rapporti tra $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ (Fontana et al., 2006; Silber, 2007).

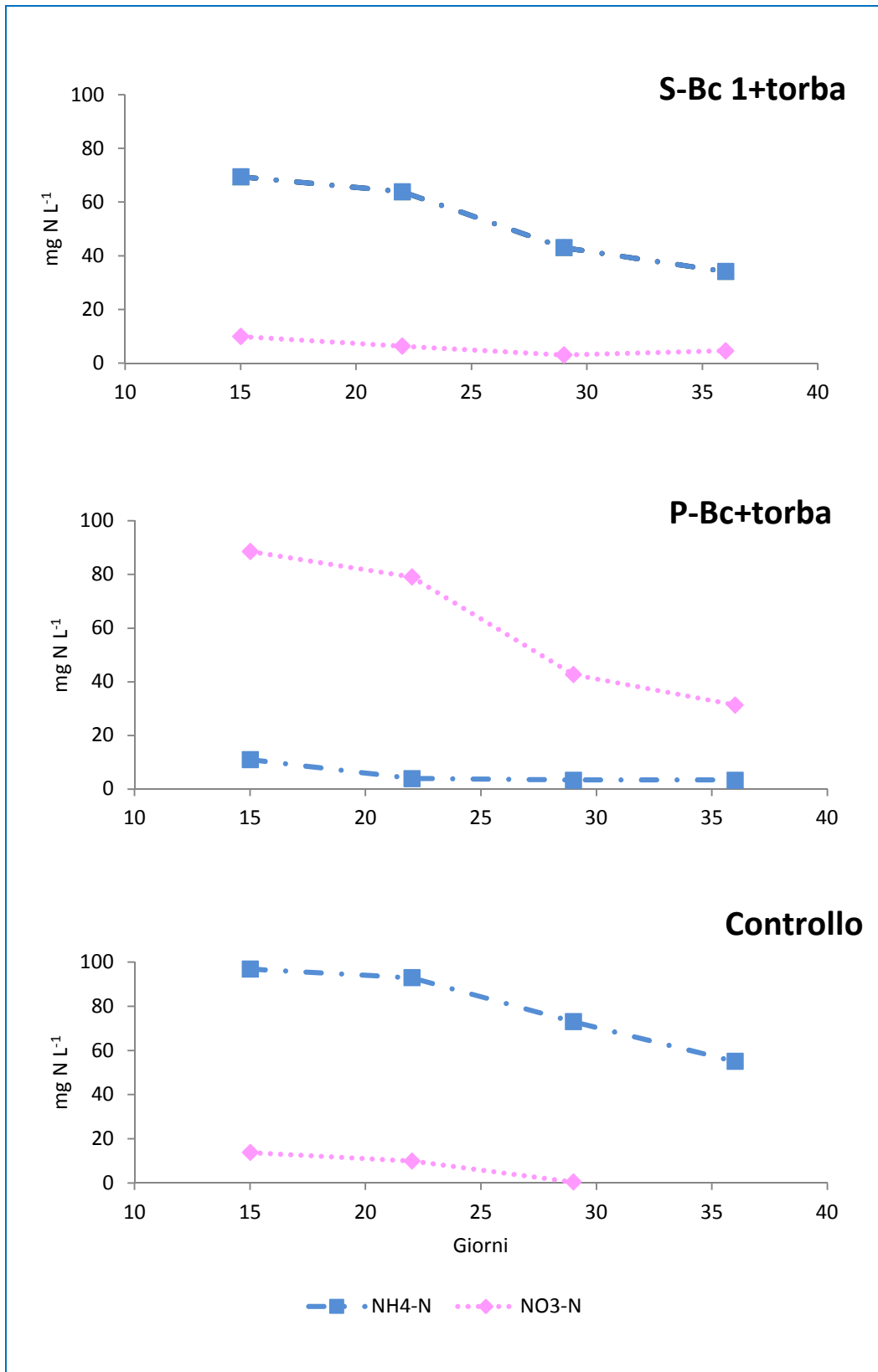


Fig. 3 - Concentrazione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{NO}_3^-\text{-N}$ nella soluzione circolante delle miscele nella prova di incubazione; Esperimento 1

Confrontando i dati ottenuti in tutti gli esperimenti effettuati (Tab. 1 e 2) e riferiti alla concentrazione di nitrato e di ammonio nei primi giorni di incubazione in assenza di piante, si osserva che in tutte le sperimentazioni eccetto la 3, in tutti i substrati contenenti biochar la quota di azoto adsorbita, a partire da quella somministrata, è maggiore rispetto al controllo; in soluzione si ritrovano infatti valori di azoto ammoniacale più bassi di quelli osservati nel controllo.

Tab. 1 - Apporto di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e concentrazione misurata nella soluzione circolante (mg/L) nelle tesi senza pianta

Sperimentazione	Miscela	NH_4^+ apportato [§]		t1	t2
		mg L ⁻¹ substrato	[teorico] mg L ⁻¹ soluzione	mg L ⁻¹ soluzione	mg L ⁻¹ soluzione
Esperimento 1 (t1: 15gg - t2: 22gg)	P-Bc+torba	88	125	11.1±3.2	4.0±1.2
	S-Bc1+torba	88	139	69.5±7.2	63.9±12.0
	Controllo	88	131	96.9±10.0	92.9±12.0
Esperimento 2 (t1: 7gg - t2: 13gg)	SP-Bc+torba	88	277	53±23	26±21
	Controllo	88	248	111±1	80±21
Esperimento 3 (t1: 3gg - t2: 7gg)	P-Bc+torba	40	234°	159±27	153±19
	S-Bc1+torba	40	234°	152±5	143±3
	Zeolite	40	234°	74±5	80±8
	Controllo	40	234	148±31	141±22
Esperimento 4 (t1: 5gg - t2: 14gg)	P-Bc+torba	88	nc	91.0±29.0	68.3±15.7
	S-Bc2+torba	88	nc	119.0±17.2	81.7±9.3
	Controllo	88	nc	136.7±14.0	113.8±6.3

° concentrazione teorica iniziale della soluzione (umidità del substrato a pF 1.7) se tutto l'azoto apportato con biochar e zeolite fosse solubile

§ quantità di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ apportato in ciascuna tesi con il fertilizzante idrosolubile ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 8.8%)

nc valore non calcolabile non conoscendo l'umidità iniziale del substrato soggetto al regime irriguo della serra

Per quanto riguarda l'esperimento 2 già dopo sette giorni di incubazione (t1), si osserva una forte riduzione della quota di azoto ammoniacale apportata con il fertilizzante (dal 55% al 70% dell'azoto ammoniacale apportato non si ritrova più in forma solubile nella torba calcitata, mentre in biochar+torba la quota non ritrovata è pari al 80-90%), (Tab. 1). Nelle tesi dell'esperimento 3 si può osservare come nei vasi con il biochar di conifera, biochar di pioppo e controllo l'azoto ammoniacale tende a diminuire nel tempo, mentre la zeolite consente di mantenere costantemente inferiore la quota di azoto ammoniacale rispetto agli altri trattamenti. I due biochar non sembrano essere in grado di trattenere l'ammonio contenuto, a differenza della zeolite, che trattiene per tutta la durata

dell'esperimento una quota costante di azoto, pari a circa il 60% della concentrazione iniziale.

Per seguire il comportamento del nitrato aggiunto con il fertilizzante, e per valutare la possibile ossidazione biologica dell'ammonio, si è monitorato il tenore di nitrati nella soluzione. In tutte le tesi sono state riscontrate solo modeste quantità di nitrato, indice di una scarsa attività nitrificante (tabella 2). La torba è noto avere infatti una ridotta e poco diversificata popolazione batterica, a causa delle condizioni nella quale si forma (elevata umidità, temperature quasi sempre basse, forte acidità).

Tab. 2 - Apporto di NO_3^- -N e concentrazione misurata nella soluzione circolante (mg/L) nelle tesi senza pianta

Sperimentazione	Miscela	NO_3^- apportato [§]		t1 mg L ⁻¹ soluzione	t2 mg L ⁻¹ soluzione
		mg L ⁻¹ substrato	[teorico] mg L ⁻¹ soluzione		
Esperimento 1 (t1: 15gg - t2: 22gg)	P-Bc+torba	52	74	88.6±17.0	79.1±10.0
	S-Bc 1+torba	52	82	10.0±1.3	6.4±3.1
	Controllo	52	77	13.8±0.9	10.0±6.0
Esperimento 2 (t1: 7gg - t2: 13gg)	SP-Bc+torba	52	164	92±36	84±29
	Controllo	52	146	103±24	99±18
Esperimento 3 (t1: 3gg - t2: 7gg)	P-Bc+torba	-	-	1.91±0.69	1.17±0.19
	S-Bc 1+torba	-	-	1.54±0.18	1.00±0.03
	Zeolite	-	-	1.67±0.91	1.05±0.05
	Controllo	-	-	1.27±0.08	0.99±0.24
Esperimento 4 (t1: 5gg - t2: 14gg)	P-Bc+torba	52	nc	131±43	95±16
	S-Bc 2+torba	52	nc	123±22	107±13
	Controllo	52	nc	157±20	131±10

[§] quantità di NO_3^- -N apportato in ciascuna tesi con il fertilizzante idrosolubile (NO_3^- -N 5.2%)

nc valore non calcolabile non conoscendo l'umidità iniziale del substrato soggetto al regime irriguo della serra

Nell'esperimento 2, l'azoto nitrico mostra una dinamica differente quando il substrato è incubato in assenza o in presenza di piante. In assenza di piante, nella soluzione estratta dalla torba calcitata l'azoto nitrico aumenta nel corso della prova, fino a raggiungere valori lievemente superiori al valore iniziale corrispondente all'aggiunta di fertilizzante. Il biochar invece sottrae gradualmente l'azoto nitrico, fino a valori non determinabili analiticamente. Nella prova con pianta non si sono osservate differenze significative nel trend di nitrato della tesi con torba calcitata, mentre nella tesi con biochar si conferma quanto osservato in assenza di piante.

L'andamento cumulativo delle due forme di azoto minerale conferma che la torba calcitata è in grado di ridurre la quota di azoto minerale già dopo 7 giorni, e non interagisce ulteriormente con l'azoto minerale durante il corso dell'esperimento. Il biochar, di contro, ha un effetto rapido, che si prolunga poi nel tempo e porta alla quasi totale rimozione dell'azoto dalla soluzione.

4.2 Il potassio

Tra gli elementi di cui la pianta necessita, e dei quali i biochar sono particolarmente ricchi, il potassio ricopre un ruolo importante soprattutto nella crescita vegetativa.

In un suolo gran parte del potassio è un costituente dei minerali primari e delle argille. Questa frazione può passare in soluzione grazie all'alterazione delle strutture cristalline, spiegata da processi idrolitici. Il suo dinamismo nel suolo è definito prevalentemente dallo scambio cationico e dai processi d'alterazione e non dalle attività microbiologiche, (Violante, 2013). Il potassio in soluzione può essere quindi lisciviato, essere assorbito dalle piante, essere nuovamente legato chimicamente in forme insolubili o essere intrappolato negli spazi interlamellari di alcune argille.

Nelle piante il potassio ha una funzione spiccatamente catalitica, in quanto non entra nella costituzione di nessuno dei principali composti organici ma esplica soprattutto la funzione di attivatore dei processi enzimatici essenziali allo sviluppo della pianta. Esso agisce positivamente in tutte le principali funzioni della pianta, dalla respirazione alla fotosintesi, dalla traslocazione degli elaborati alla moltiplicazione ed estensione cellulare, dal metabolismo dei grassi a quello delle proteine, dallo sviluppo dei cloroplasti alla fissazione dell'azoto nelle leguminose (Marschner, 2012). Per aumentare la produzione delle piante coltivate risulta di estrema importanza l'interazione del potassio con altri nutrienti. Sono state accertate influenze reciproche positive tra potassio, azoto e fosforo (Dibb e Thomson, 1985). Una rapida assimilazione degli ioni NH_4^+ , da parte delle piante, è consentita dall'aumento della disponibilità di potassio mantenendo inoltre, la concentrazione di NH_3 a livelli poco elevati e non tossici.

Il biochar influenza la composizione della soluzione circolante nei substrati in vari modi. Per prima cosa il materiale di partenza e la temperatura di produzione influenzano il rilascio delle sostanze nutritive da parte del biochar, in particolare di cationi. Inoltre il

potere alcalinizzante del biochar può controllare la solubilità dei nutrienti, fortemente dipendente dal grado di reazione dell'ambiente.

Influenza del biochar sulla dinamica del potassio nella soluzione circolante

Come illustrato in figura 4, che riassume i risultati ottenuti nei diversi prelievi della soluzione circolante delle tesi con e senza biochar dell'esperimento 1, in presenza o meno di piante di basilico, i livelli di potassio sono positivamente influenzati dai due biochar studiati, risultando sempre superiori a quelli calcolabili sulla base del solo apporto del fertilizzante minerale idrosolubile (pari a 213-236 mg K/L soluzione). Tale effetto è particolarmente evidente nella miscela con P-Bc, che induce una concentrazione di potassio solubile di gran lunga superiore a quella stimata sulla base dell'apporto di potassio in forma solubile di tutti i componenti, suggerendo che durante l'incubazione sia avvenuto un rilascio cospicuo di potassio dalla fase solida del biochar. Considerando le dosi di biochar impiegate, P-Bc è risultato in grado di fornire circa 200 mg di potassio/L di substrato, mentre la sola torba calcinata (controllo) induce una riduzione di circa il 50% del potassio fornito con il fertilizzante.

L'assorbimento radicale del potassio induce una diminuzione del livello di potassio in tutte le tesi con pianta ad eccezione della miscela S-Bc, nella quale il livello di potassio viene mantenuto costante grazie alla maggior efficienza del potere tampone del biochar.

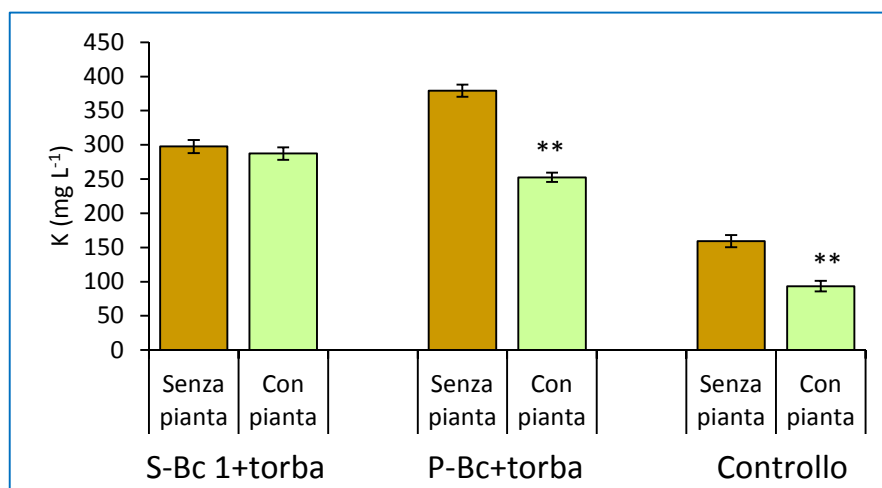


Fig. 4 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni di potassio nella soluzione circolante nelle tesi con e senza pianta (Esperimento 1)

** p<0.01; le barre rappresentano la deviazione standard delle medie

Confrontando i dati ottenuti in tutti gli esperimenti effettuati (Tab. 3), si conferma la capacità di tutti i biochar studiati di rilasciare potassio in soluzione, quando miscelati con torba. In tutti i casi infatti il quantitativo di potassio solubile rilasciato nei primi giorni di incubazione è stato maggiore rispetto al quantitativo somministrato con il fertilizzante minerale idrosolubile (14:16:18 - N:P₂O₅:K₂O). Inoltre, a fronte di un incremento nei livelli di potassio in soluzione, osservati nelle tesi con biochar, nei controlli i valori di potassio solubile risultano fin dal primo prelievo inferiori rispetto ai corrispondenti valori teorici, calcolati sulla base del teorico aggiunto. Il confronto tra il primo e il secondo esperimento sottolinea come il rilascio di potassio sia maggiore in corrispondenza di una maggior umidità del substrato (pF 1 esperimento 1 e pF 1.7 esperimento 2).

Tab. 3 - Apporto di K come K₂O e concentrazione misurata nella soluzione circolante (mg/L) nelle tesi senza pianta

Sperimentazione	Miscela	K ₂ O apportato [§]		t1	t2
		mg L ⁻¹ substrato	[teorico] mg L ⁻¹ soluzione	mg L ⁻¹ soluzione	mg L ⁻¹ soluzione
Esperimento 1 (t1: 15gg - t2: 22gg)	P-Bc+torba	150	213	377±20	411±23
	S-Bc 1+torba	150	236	276±8	293±19
	Controllo	150	223	176±20	177±22
Esperimento 2 (t1: 7gg - t2: 13gg)	SP-Bc+torba	150	471	547±64	592±27
	Controllo	150	422	198±47	126±42
Esperimento 4 (t1: 5gg - t2: 14gg)	P-Bc+torba	150	nc	312±94	178±21
	S-Bc 2+torba	150	nc	415±61	267±35
	Controllo	150	nc	222±28	360±44

[§] Quantità di K apportato come K₂O in ciascuna tesi con il fertilizzante idrosolubile (K₂O 15%)

nc valore non calcolabile non conoscendo l'umidità iniziale del substrato soggetto al regime irriguo della serra

4.3 Altri nutrienti

L'affinità del biochar verso altri nutrienti, oltre all'azoto e al potassio, è stata dimostrata in alcuni studi ritrovati in letteratura. Kintala et al. (2014) ad esempio, evidenziano una forte affinità di biochar di diversa provenienza verso il fosforo solubile presente in suoli calcarei, che viene sottratto e adsorbito, mentre ne aumenta la biodisponibilità quando aggiunto a suoli acidi. In uno studio di Wang et al. (2014), gli autori dimostrano come il biochar possa essere considerato alla stregua di un fertilizzante fosfatico a lento rilascio, che contribuisce a incrementare le frazioni di fosforo nel suolo che sono strettamente collegate con la quota solubile.

A differenza di quanto riscontrato da questi Autori, i biochar in esame non hanno influenzato significativamente il livello di fosforo in soluzione, che si è mantenuto costante lungo tutto l'arco delle sperimentazioni 1 e 2 mentre nell'esperimento 3 è stata effettuata in tutte le tesi un'abbondante concimazione fosfatica che può aver mascherato l'eventuale effetto dei biochar.

Per quanto riguarda l'effetto dei biochar sul livello di calcio e di magnesio in soluzione, dall'esperimento 1 è emerso che uno dei due biochar studiati (P-Bc) induce livelli di calcio e del magnesio solubili che sono più elevati di quanto atteso sulla base degli apporti con i componenti (forma solubile) e la concimazione. Per questo biochar quindi è ipotizzabile una solubilizzazione graduale dei cationi durante l'incubazione.

Si conferma che la maggior parte del calcio, insieme con il magnesio ed il potassio, contenuti nella biomassa vegetale rimangono nel biochar dopo la pirolisi come carbonati, bicarbonati, o altre basi (Cao e Harris, 2010; Laird et al., 2010; Yuan et al., 2011)

4.4 Conclusioni

Le varie sperimentazioni hanno messo in luce come il biochar abbia un forte effetto sulle dinamiche delle forme minerali dell'azoto nella soluzione circolante di un substrato a base di torba, e come l'influenza dei biochar sia fortemente disforme. In particolare il biochar di pioppo sembra indurre una maggiore nitrificazione dello ione ammonio, con un effetto che riproduce quanto riportato in letteratura sui suoli e che sembra dovuto ad un miglioramento dell'ambiente fisico.

Un aspetto positivo emerso dalle sperimentazioni riguarda la capacità dei biochar di rifornire di potassio la soluzione e consentire così un risparmio di fertilizzante.

Bibliografia

Altland JE, Locke JC (2012) Biochar affects macronutrient leaching from a soilless substrate. *HortSci* 47: 1136-1140

Cao XD, Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour Technol* 101: 5222-5228

Clough TJ, Condon LM, Kammann C, Müller C (2013) A review of biochar and soil nitrogen dynamics. *Agronomy* 3:275-293. DOI:10.3390/agronomy3020275

Dibb DW, Thompson WR J (1985) Interaction of potassium with other nutrients. In: *Potassium in agriculture*. SSSA and ASA, Madison, WI.

Fontana E, Hoeberechts J, Nicola S, Cros V, Palmegiano GB, Peiretti PG (2006) Nitrogen concentration and nitrate/ammonium ratio affect yield and change the oxalic acid concentration and fatty acid profile of purslane (*Portulaca oleracea* L.) grown in a soilless culture system. *J Sci Food Agric* 86: 2417-2424

Herlihy M (1972) Microbial and enzyme activity in peats. *Acta Horticult* 26: 45-50

Laird DA, Fleming P, Davis DD, Horton R, Wang B, Karlen DL (2010) Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158: 443-449. DOI:10.1016/j.geoderma.2010.05.013

Lang HJ, Elliot GC (1991) Influence of ammonium nitrate ratio and nitrogen concentration on nitrification activity in soil less potting media. *J Am Soc Hortic Sci* 116: 642-45

Maestrini B, Herrmann AM, Nannipieri P, Schmidt MWI, Abiven S (2014) Ryegrass-derived pyrogenic organic matter changes organic carbon and nitrogen mineralization in a temperate forest soil. *Soil Biol Biochem* 69: 291-301

Marschner P (2012) Functions of macronutrients - Potassium. In: *Marschner's mineral nutrition of higher plants*, third edition. USA, pp 178-189

Nelissen V, Rütting T, Huygens D, Staelens J, Ruyschaert G et al (2012) Maize biochars accelerate short-term soil nitrogen dynamics in a loamy sand soil. *Soil Biol Biochem* 55: 20-22

Niemiera AX, Wright RD (1987) Influence of temperature on nitrification in a pine bark medium. *Hortic Sci* 22: 615-616

Prommer J, Wanek W, Hofhansl F, Trojan D, Offre P et al. (2014) Biochar decelerates soil organic nitrogen cycling but stimulates soil nitrification in a temperate arable field trial. *PLoS ONE* 9:e86388. DOI:10.1371/journal.pone.0086388

Silber A (2007) Impact of solution-NH₄ concentrations on soilless-grown plants: benefits and constraints. *Acta Horticult* 819: 373-380

Song Y, Zhang X, Ma B, Chang SX, Gong J (2014) Biochar addition affected the dynamics of ammonia oxidizers and nitrification in microcosms of a coastal alkaline soil. *Biol Fertil Soils* 50: 321-332. DOI:10.1007/s00374-013-0857-8

Taghizadeh-Toosi A, Clough TJ, Sherlock RR, Condon LM (2012) Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant Soil* 350: 57-69

Violante P (2013) *Chimica e fertilità del suolo*. Edagricole – Edizioni agricole de Il Sole 24 ORE Spa. Milano

Wang T, Camps-Arbestain M, Hedley M. (2014) The fate of phosphorus of ash-rich biochars in a soil-plant system. *Plant Soil* 375:61–74. DOI 10.1007/s11104-013-1938-z

Yao Y, Gao B, Zhang M, Inyang M, Zimmerman AR (2012) Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89: 1467–1471

Yuan J, Xu R, Zhang H (2011) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour Technol* 102: 3488–3497

Zaccheo P, Crippa L, Cattivello C (2013) Effect of controlled-release fertilizers on chemical parameters of two growing media during 12 months storage. *Acta Horticulturae* 1013: 327-332

V - INFLUENZA DEL BIOCHAR SULLA CRESCITA

Fino ad oggi, sono molte le ricerche che si sono concentrate sull'impiego del biochar in pieno campo, mentre risultano molto più scarsi gli studi condotti sull'utilizzazione come substrato per le piante in vaso (Baronti et al., 2010; Tian et al., 2012). Il processo di carbonificazione è in grado di creare materiali a differente granulometria ad elevata porosità, che aiuta a trattenere l'acqua e le sostanze nutritive (Laird, 2008; Novak et al., 2010). Inoltre Tian et al. (2012) riferiscono che, per la coltivazione della *Calathea rotundifolia*, la miscelazione della torba con il biochar determina un ambiente fisico migliore con un aumento del rilascio di nutrienti.

Gli effetti positivi dovuti all'utilizzo del biochar sono stati osservati in altre ricerche condotte da Glaser et al. (2002) e Rondon et al. (2007): aumento della produzione di biomassa, aumento della disponibilità di sostanze nutritive e miglioramento della qualità del substrato.

Grazie alle elevate porosità e rapporto superficie/volume, il biochar è in grado di trattenere elevate quantità di cationi di scambio; inoltre è risultato indurre una maggior disponibilità degli elementi nutritivi (Yamato et al., 2006; Chan et al., 2007; Lehmann et al., 2003). Rosenani et al. (2014) hanno riportato come l'applicazione al suolo di biochar prodotto a partire da lolla di riso, aumenti la resa di *Ipomoea* e *Amaranthus*. Suppadit et al. (2012) utilizzando biochar come ammendante di un suolo contaminato da cadmio, hanno riscontrato, oltre alla riduzione della biodisponibilità del metallo, un aumento della resa produttiva in noci di quattro varietà di *Jatropha curcas* L. riconducibile all'apporto ed al miglioramento della disponibilità di nutrienti nel suolo.

5.1 Impiego di test biologici per la valutazione dei substrati di coltivazione

L'impiego di biosaggi vegetali può fornire informazioni aggiuntive a quelle derivanti dalle analisi chimiche e fisiche dei substrati di coltivazione, così come dei suoli o degli ammendanti. Il risultato del test, infatti, riassume tutti gli effetti, positivi e negativi, che il materiale in esame induce sullo sviluppo di un organismo vivente (pianta, microrganismo, od organismo animale). Nel caso di organismi-test costituiti da vegetali gli effetti possono essere dovuti direttamente a composti chimici indesiderati (ad es. erbicidi, contaminanti organici e inorganici, intermedi metabolici, fitotossine) o presenti in eccesso (salinità elevata) o indirettamente all'influenza esercitata sulle caratteristiche fisiche o chimiche

della matrice solida che condizionano il buon sviluppo delle piante o ne alterano la qualità. La risposta che il test fornisce è pertanto una sintesi degli effetti, a volte operanti in direzioni opposte, causati dal comportamento dei componenti del substrato. Descrivendo una situazione dinamica e assai complessa, il test su vegetali tuttavia è spesso non facilmente interpretabile; ad esempio, una risposta negativa di un materiale al test può derivare da fenomeni di fitotossicità, ma anche da carenza o squilibri tra nutrienti, o da un non corretto rapporto tra porosità per l'aria e per l'acqua.

Applicazione dei test biologici per valutare i biochar

In tutte le sperimentazioni si sono scelti come end-points diversi parametri di crescita delle piante, quali altezza, biomassa fresca e secca, peso delle radici.

I risultati ottenuti nelle miscele torba/biochar sono stati confrontati quelli rilevati in controlli costituiti dalla stessa torba impiegata nella preparazione delle miscele.

La tabella 1 riassume i risultati ottenuti nei 4 esperimenti. In generale, si sono osservati effetti significativi sulla crescita delle piante (basilico, orzo e ciclamino), sia in senso positivo che negativo.

Un maggior accrescimento in sostanza fresca può infatti essere osservato nell'esperimento 1 (+16% circa) per le piante cresciute su entrambe le miscele con i biochar, a cui non fa tuttavia riscontro un significativo aumento nella sostanza secca.

Tab. 1 - Peso fresco, secco e altezza delle piante

Sperimentazione	Miscela	Peso fresco pianta g pianta ⁻¹	Peso secco pianta g pianta ⁻¹	Altezza cm
Esperimento 1 (Basilico, 36 gg)	P-Bc+torba	27.8±1.6	2.50±0.22	nd
	S-Bc 1+torba	27.9±2.3	2.25±0.31	nd
	Controllo	23.9±2.0	2.15±0.17	nd
Esperimento 2 (Basilico, 55 gg)	SP-Bc+torba	9.1±1.7	0.7±0.1	12.3±1.8
	Controllo	15.4±1.7	1.0±0.1	9.9±0.6
Esperimento 3 (Orzo, 21 gg)	P-Bc+torba	1.20±0.04	0.16±0.01	34.80±3.10
	S-Bc 1+torba	1.22±0.08	0.17±0.02	35.90±0.59
	Zeolite	0.99±0.10	0.13±0.02	34.20±0.09
Esperimento 4 (Ciclamino, 155 gg)	Controllo	1.15±0.02	0.17±0.01	32.90±1.10
	P-Bc+torba	230±48	19.5±3.6	20.9±5.0
	S-Bc 2+torba	261±58	21.9±4.5	20.6±5.3
	Controllo	254±45	22.4±3.9	19.5±6.0

nd = non determinato

Nell'esperimento 2, che ha impiegato il biochar pellettato, nelle tesi su torba calcitata (controllo) il peso fresco della biomassa aerea risulta essere quasi il 70% in più rispetto a quello ottenuto nelle miscele di biochar+torba. Anche all'esame visivo le piantine coltivate su torba calcitata avevano un aspetto più sano e vigoroso rispetto a quelle coltivate in biochar+torba, che al contrario mostravano foglie clorotiche e steli più allungati (figura 1).



Fig. 1 - Confronto tra le piante di basilico cresciute sul controllo e quelle cresciute su SP-Bc+torba

Le differenze si attenuano quando si osservano i pesi secchi (biomassa aerea secca controllo +30%).

Inoltre, come mostrato dalla figura 2 e riportato dalla tabella 2, gli steli delle tesi coltivate su biochar+torba sono risultati essere significativamente più lunghi di quelli coltivati su torba calcitata. Anche Vaughn et al., (2013) segnalano un simile effetto del biochar sulla crescita, in questo caso di pomodoro.



Fig. 2 – A sinistra: foglie di basilico prelevate al medesimo nodo di ciascuna replica per ogni tesi. A destra: steli di basilico nelle tesi torba calcitata e biochar+torba

Nell'esperimento 3, condotto impiegando i biochar caricati con ammonio, dall'analisi della produzione è possibile notare che i biochar hanno indotto una produzione di sostanza fresca e secca superiore a quella della zeolite ma uguale al controllo. Le tesi con la zeolite hanno avuto una crescita inferiore sia in peso fresco che secco rispetto alle altre. Rispetto alla zeolite i due biochar hanno avuto migliori risultati nella produzione, con un incremento in peso fresco del 23% per S-Bc1 e del 20% per P-Bc.

Come mostrato in tabella 1, le piante di orzo coltivate in presenza dei due tipi di biochar sono risultate essere più alte di quelle coltivate con il fertilizzante idrosolubile (controllo) e simili a quelle cresciute in presenza della zeolite.

In tutte le sperimentazioni dove sono state effettuate le misurazioni in altezza della pianta si è osservato che le piante cresciute in miscele contenenti biochar, hanno avuto uno sviluppo in altezza maggiore rispetto a quelle cresciute sul controllo, come dimostrano i dati in tabella 1. L'incremento di crescita nella nostre prove sperimentali potrebbe essere dovuto ad una maggiore disponibilità di nutrienti nei substrati contenenti biochar.

Assorbimento dei nutrienti

Osservando i risultati ottenuti nelle sperimentazioni si può affermare che nell'esperimento 2, diverso è il risultato ottenuto tra le tesi per la composizione in nutrienti della biomassa accumulata, riportata in tabella 2.

Tab. 2 - Concentrazione di macro e mesonutrienti nelle piante

Sperimentazione	Miscela	N tot mg g ⁻¹	K mg g ⁻¹	P mg g ⁻¹	Ca mg g ⁻¹	Mg mg g ⁻¹
Esperimento 2	SP-Bc+torba	23.5±1.1	73.3±1.6	9.2±0.1	13.8±0.1	3.8±0.2
	Controllo	45.0±0.9	61.9±1.8	13.1±0.2	18.0±0.2	3.2±0.1
Esperimento 3	P-Bc+torba	37.1±4.6	nd	nd	nd	nd
	S-Bc 1+torba	37.5±1.1	nd	nd	nd	nd
	Zeolite	32.6±5.6	nd	nd	nd	nd
	Controllo	31.3±2.6	nd	nd	nd	nd
Esperimento 4	P-Bc+torba	30.8±0.1	27.4±0.4	19.5±0.4	46.5±1.6	27.5±0.1
	S-Bc 2+torba	30.3±0.5	28.3±1.3	21.2±0.5	50.8±1.3	26.8±0.5
	Controllo	30.4±0.3	20.5±0.6	21.2±0.1	24.3±0.7	19.6±0.5

nd non determinato

Il tenore in azoto delle foglie e degli steli di piantine di basilico cresciute su torba calcitata è comparabile con quanto riportato dalla letteratura in piante di basilico cresciute su terra (5.3-5.4 % s.s.) (Dzida, 2010). Il contenuto in azoto delle piante cresciute sulla miscela biochar+torba è risultato nettamente inferiore a quello osservato in piante cresciute in torba calcitata; la diminuzione maggiore è negli steli (- 54%), mentre nelle foglie la riduzione è del 34%. Tale differenza è ben spiegata dalla forte carenza di azoto della soluzione circolante negli ultimi tempi di incubazione, che riduce la quantità di azoto in transito verso le foglie (N in steli).

Anche il tenore in fosforo delle piantine di basilico cresciute in torba calcitata è analogo a quanto riportato nello studio di Dzida, 2010 (1.1% s.s.), mentre il biochar induce una riduzione del tenore di fosforo del 36% nelle foglie rispetto alla torba calcitata e del 16% negli steli.

Contrariamente a quanto osservato per azoto e fosforo, il potassio nelle foglie e negli steli delle piante cresciute in presenza di biochar è statisticamente superiore a quello delle piante cresciute in torba calcitata, conferma del diretto contributo del biochar al tenore di potassio nella soluzione circolante, precedentemente osservato.

Per quanto riguarda l'esperimento 3 non è stata fatta un'analisi dei macro e mesonutrienti nell'orzo, in quanto lo studio riguardava l'uso del biochar come fertilizzante ammoniacale a lento rilascio, per questo motivo il biochar è stato caricato solamente con una soluzione di solfato d'ammonio e nelle analisi si è andati ad esaminare solo l'azoto e le sue forme. Osservando il quantitativo di azoto riscontrato nelle piante, è evidente come le piante cresciute nei vasi con biochar abbiano avuto una crescita

maggiore sia in altezza che in massa prodotta. Il contenuto di azoto rilevato nella biomassa ci indica che questa crescita, soprattutto di massa vegetale secca, è dovuta ad una maggiore disponibilità di azoto da parte del biochar rispetto ad una comune zeolite caricata. La zeolite è stata in grado di trattenere più azoto rispetto ai due biochar ma rispetto a questi non lo ha reso disponibile per le piante né ha indotto alla sua nitrificazione.

5.3 Conclusioni

In quasi tutti le sperimentazioni effettuate, la biomassa prodotta dai vasi contenenti biochar è risultata maggiore rispetto al controllo. Una possibile spiegazione del maggior potere nutritivo del biochar può essere legata alla presenza di composti organici azotati che durante l'incubazione si sono liberati dai biochar. Alcune ricerche hanno dimostrato la presenza nei biochar di composti azotati idrolizzabili (proteine), insieme a composti azotati più recalcitranti, presenza che è maggiore nei biochar prodotti a basse temperature (Wang et al., 2012; Almendrosa et al., 2003).

Bibliografia

Almendrosa G, Knicker H, González Vilac FJ (2003) Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopy. *Org. Geochem.*, 34: 1559–1568

Baronti S. Alberti G. Delle Vedove G. Di Gennaro F. Fellet G. Genesio L. Miglietta F. Peressotti A. Vaccari FP (2010) The biochar option to improve plant yields: first results from some field and pot experiments in Italy. *Ital J Agron.* 5: 3-11

Chan KY. Van Zwieten L. Meszaros I. Downie A. Joseph S (2007) Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Aust J Soil Res.* 45: 629-634

Dzida K (2010) Nutrients contents in sweet basil (*Ocimum basilicum* L.) Herb depending on calcium carbonate dose and cultivar *Acta Scientiarum Polonorum. Hortorum Cultus.* 9 (4): 143-151

Glaser B. Lehmann J. Zech W (2002) Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biol Fertil Soils.* 35: 219-230

Laird DA (2008) The charcoal vision: a win–win–win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. *Agron J.* 100: 178–181

Lehmann J. Da Silva JP. Steiner C. Nehls T. Zech W. Glaser B (2003) Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil* 249: 343-357

Novak JM. Busscher WJ. Watts DW. Laird DA. Ahmedna MA. Niandou MAS (2010) Short-term CO_2 mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiudult. *Geoderma.* 154: 281-288

Rondon MA. Lehmann J. Ramírez J. Hurtado M (2007) Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biol Fertil Soils.* 43:699-708

Rosenani AB. Ahmad SH. Nurul Adila S. Tan Wei Loon (2014) Biochar as a soil amendment to improve crop yield and soil carbon sequestration. *Acta Hort.* 1018: 203-209

Suppadit T. Kitikoon V. Phubphol A. Neumnoi P (2012) Effect of quail litter biochar on productivity of four new physic nut varieties planted in cadmium-contaminated soil. Chilean J Agricultural Research. 72(1): 125-132

Tian Y. Sun X. Li S. Wang H. Wang L. Cao J. Zhang L (2012) Biochar made from green waste as peat substitute in growth media for *Calathea rotundifolia* cv. *Fasciata*. Scientia Hort. 143: 15–18

Vaughn SF. Kenar JA. Thompson AR. Peterson SC (2013) Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. Elsevier international

Yamato M. Okimori Y. Wibowo IF. Anshori S. Ogawa M (2006) Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. Soil Sci Plant Nutr. 52: 489-495

Wang T, Camps Arbestain M, Hedley M, Bishop P (2012) Chemical and bioassay characterization of nitrogen availability in biochar produced from dairy manure and biosolids. Org. Geochem. 51: 45-54

VI - CONCLUSIONI

L'impiego in agricoltura di carbone da pirolisi di biomasse vergini o di provenienza esclusivamente vegetale può rappresentare un naturale destino del carbonio in esse presente, che immesso nel suolo contribuisce ad aumentare la riserva di carbonio stabile, controbilanciando le sempre maggiori quote di CO₂ liberate in atmosfera dai processi di respirazione e di combustione.

Questa valenza ambientale della pratica di ammendamento dei suoli può anche essere applicata all'uso del biochar nei substrati di coltivazione, di cui questa tesi ha approfondito alcuni aspetti. Se infatti il biochar viene impiegato come parziale sostituto della torba (la sperimentazione ha dimostrato che è possibile sostituire fino al 40% di torba con biochar), questa pratica porta anch'essa ad un risparmio di CO₂ dovuto ad una minor degradazione delle torbe (più recalcitranti quanto più rimangono nell'ambiente povero, acido e parzialmente anaerobico delle torbiere) ed a una riduzione dell'uso di combustibili fossili per il trasporto della torba, soprattutto in quei Paesi come l'Italia, che sono lontani dai siti di estrazione (Nord Europa, regioni Baltiche).

Ovviamente l'idoneità del biochar ad entrare nella composizione delle miscele per la coltivazione delle piante in contenitore deve essere accertata, così come i suoi punti di forza e limiti, che devono indirizzarne l'impiego o limitarne i quantitativi.

Ad alcuni di questi aspetti le sperimentazioni svolte in questa tesi di dottorato hanno cercato di dare risposte. Innanzitutto è risultato evidente che, a parità di temperatura raggiunte con il processo di piro-gassificazione, il feedstock legnoso dal quale è originato il biochar ha un'importanza limitata nel definirne la composizione, anche se le prove di incubazione ne hanno messo in luce un maggiore ruolo nel definirne il comportamento nel substrato. La granulometria dei materiali di partenza e l'andamento del processo portano a biochar con differenti ripartizioni granulometriche, proprietà che ne influenza la porosità totale e la porosità per l'aria e per l'acqua. Il contenuto di nutrienti presenti nei biochar come ossidi e carbonati (Ca, Mg, K) sono espressione del loro tenore in ceneri, che a sua volta dipende dal materiale di partenza ma soprattutto dall'intensità della sua parziale ossidazione. Ne è chiara dimostrazione il biochar di conifera, del quale sono stati studiati due campioni, prelevati in una stessa azienda a distanza di un anno e caratterizzati da un tenore in ceneri fortemente differente, così come molto distante è il loro contenuto di potassio, calcio e magnesio; riguardo a questi ultimi, infine, anche la loro solubilità ne è influenzata, risultando molto più elevata nel secondo campione.

Studiando i quattro biochar come possibili componenti dei substrati di coltivazione, il primo aspetto che è stato indagato è stato quello del loro potere correttivo, ben noto in letteratura e punto di forza per il suo impiego in pieno campo in suoli acidi.

Tutti i biochar, seppur con differente entità, sono stati in grado di correggere l'acidità della torba, con un effetto più prolungato nel tempo rispetto a CaCO_3 e legato soprattutto alle particelle più fini. Si può quindi affermare che il biochar, oltre a sostituire parte della torba, possa anche evitare l'aggiunta di correttivi minerali, con una riduzione dei costi di produzione dei substrati e un maggiore effetto residuo.

L'aspetto più complesso da esaminare, legato alla presenza del biochar nei substrati di coltivazione, è la sua interazione con la soluzione circolante, nella quale sono aggiunti i nutrienti via fertirrigazione. I risultati ottenuti rivelano innanzitutto la forte reattività dei biochar che, in misura e con modalità differenti, sono stati in grado di alterare anche profondamente gli equilibri tra i nutrienti e, per l'azoto, anche tra le sue forme chimiche.

Riguardo a quest'ultimo nutriente, i biochar studiati hanno dimostrato di essere in grado di trattenerne la forma ammoniacale tanto da suggerirne di sperimentare un caricamento così da impiegarli come fertilizzanti azotati a lento rilascio. I dati ottenuti nella prova hanno messo in luce una maggior biodisponibilità dell'azoto caricato sui biochar rispetto a quello trattenuto dalla zeolite, e nello stesso tempo un maggior assorbimento radicale di azoto rispetto al controllo con solo azoto minerale. Questi risultati, che sono in linea con quanto osservato in studi condotti su suolo, lasciano intravedere un impiego più valorizzato dei biochar, anche nel settore florovivaistico.

Sempre riguardo all'interferenza dei biochar sulla dinamica dell'azoto in soluzione, di particolare rilevanza è la capacità osservata di modificare i rapporti tra azoto ammoniacale e nitrico, attraverso un effetto diretto di adsorbimento selettivo di ammonio e indiretto sull'attività nitrificante.

L'altro nutriente che modifica la sua concentrazione in soluzione in presenza dei biochar è il potassio. Tutti i biochar si sono rivelati una buona fonte di potassio, che viene rilasciato rapidamente e costantemente in soluzione e del quale beneficiano le piante. In tutte le sperimentazioni infatti, compresa la prova di serra finale, nei tessuti fogliari delle piante cresciute su miscele si sono riscontrate concentrazioni di potassio significativamente superiori a quelle allevate in assenza di biochar. Il fosforo invece, contrariamente a quanto riportato in letteratura, non sembra essere influenzato dal biochar.

La grande stabilità fisica dei biochar si è riflessa sulla risposta della torba all'alternanza di idratazione ed essiccazione indotta dall'irrigazione che genera forte restringimento della massa: la miscelazione con i biochar ha ridotto fortemente il grado di contrazione dovuta all'essiccazione.

L'effetto dei biochar sulla crescita delle piante e sui loro parametri agronomici è risultato controverso e probabilmente dipendente dalla variabilità di composizione e di forma fisica dei biochar e dalle piante impiegate.

La prova di coltivazione di ciclamino ha rappresentato un passaggio di scala della sperimentazione, ed ha voluto verificare l'effetto della presenza di biochar in un substrato multicomponente. A fronte della già citata forte interferenza dei biochar sulla composizione della soluzione circolante, non è corrisposta una differenziazione sostanziale delle caratteristiche del prodotto, che ha mostrato una significativa ma lieve diminuzione del peso delle foglie e del numero di fiori soprattutto aperti e, per un biochar, una maggior sviluppo in altezza del cespo fogliare.

Un aspetto che dovrà essere chiarito per poter valorizzare la presenza di biochar nei substrati di coltivazione, è il suo effetto sulle comunità microbiche che colonizzano i substrati, la cui attività potrebbe essere stimolata dalla loro immobilizzazione sulle superfici del biochar, così come la sua composizione potrebbe essere positivamente modificata favorendo microrganismi promotori la crescita (PGPR) e agenti di biocontrollo. In questa ottica il biochar può essere impiegato come carrier di inoculi.

Infine, stante la variabilità nel tenore in ceneri dei biochar e nella solubilità dei sali contenuti, si può ipotizzare la creazione di biochar a caratteristiche idonee all'uso, in funzione del valore di pH del substrato che si intende produrre e dell'esigenza di nutrienti da parte delle colture.

ALLEGATO 1

Esperimento 1: “Pattern of pore water nutrients in planted and non-planted soilless substrates as affected by the addition of biochars from wood gasification”

Floriana Bedussi, Patrizia Zaccheo, Laura Crippa

Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali - Produzione, Territorio, Agroenergia (DiSAA), Università degli Studi di Milano, Via Celoria 2, 20133 Milan, Italy

Abstract

The primary objective of this study was to evaluate the effects of partial replacement of peat by hardwood (poplar) or softwood (spruce) gasification biochars on nutrient release and retention and the effectiveness of biochars to neutralize peat acidity in non-planted and planted (basil) substrates during 36 days incubation. Pots (1l) filled with biochars+peat and with limed peat (control) were drenched with fertilizing solutions and watered at pF 1. pH and nutrients content in substrate pore water were determined in Rhizon samples taken at 15, 22, 29 and 36 days of incubation. The hardwood biochar was more efficient than the softwood biochar in neutralizing both peat acidity and the acidification induced by root activity. Both biochars improved ammonia removal from pore water; this effect increased with time and was particularly noticeable for the hardwood biochar, which induced an almost complete depletion of the fertilizer-derived $\text{NH}_4^+\text{-N}$. The hardwood biochar also account for high levels of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in pore water, even though a decline over time was detected. Both biochars increased pore water potassium with a higher buffering power of the softwood biochar in respect to the hardwood one. Fluctuation of calcium and magnesium concentrations were related with changes in pH due to abiotic and biotic processes. Pore water composition in planted substrates was affected by plant uptake and by root driven changes in substrates' pH.

Keywords: Peat; biochar; pore water; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; $\text{NO}_3^-\text{-N}$; potassium

Introduction

Thermochemical processing of biomasses produces particles that consist principally of charcoal and ash (McKendry 2002a). Among the community of researchers and

stakeholders, biochar is the term adopted for charcoal intended for use as a soil amendment (Lehmann and Joseph (Eds) 2009). Nowadays the term is also being used for substances used for other purposes such as soil remediation, water filtration and use in soilless substrates (Spokas et al. 2009; Yu et al. 2009; Beesley et al. 2010; Cao and Harris 2010; DeLuca 2009; Zhang et al. 2010 and Gomez-Eyles et al. 2011).

Biochar properties are influenced by different kinds of biomasses used as energy conversion feedstocks and by process parameters, mainly the highest heating temperature reached during the reaction and the presence of oxygen in the reaction atmosphere. The main biochar characteristics affected by feedstocks are recovered nitrogen, fixed carbon and mineral elements (Zhao et al. 2013). In a study by Kloss et al. (2012) wood-derived biochars were shown to have generally lower ash contents and soluble major and trace elements (except boron) but higher surface area and thermal stability compared with the straw-derived biochars. About the conversion processes, pyrolysis is a thermal decomposition process taking place at elevated temperatures 400-700°C (Mohan et al. 2006), in absence or limited presence of oxygen. It aims to convert biomass into solid (charcoal), liquid (bio-oil), and gaseous (e.g., CH₄, CO, CO₂, H₂, C₂H₄, C₂H₆) products, which are then applied as sources for energy production or basis for the synthesis of new chemicals (Yaman 2004). Gasification is a process that converts solid or liquid carbonaceous biomasses into combustible gases (e.g., H₂, CO, and CH₄) which can be burned to release energy. The process is carried out in the presence of partial oxygen or suitable oxidants supply (e.g., steam or CO₂), at very high temperatures 800-1200°C (McKendry 2002a) with minor production of biochar in respect to the pyrolysis process (Laird et al. 2011). In a comparison of different thermochemical processes, McKendry (2002a) highlighted that gasification can be considered the most cost-effective process in term of conversion efficiency of gas production. With the future perspective of higher amounts of gasification than pyrolysis biochar becoming available, and the limited currently available literature, we need to increase knowledge about the key properties of gasification biochars in relation to their agronomic performance.

Compared with pyrolysis-based biochar, biochar from gasification have been less investigated and limited information is available on their properties and effects on soil fertility (Brewer et al. 2009; Klinghoffer et al. 2011).

Biochar from pyrolysis has been promoted in the horticultural and gardening sector, even if there have been only a few studies on the utilization of biochar in soilless substrates, even though published papers on biochar have been increasing rapidly over the past 5 years. The majority of these studies reported benefits from the presence of biochar in potting substrates, either in terms of improved plant performance (Graber et al. 2010; Dumroese et al. 2011; Tian et al. 2012; Vaughn et al. 2013; Headlee et al. 2014) or environmental issues such as the reduction of nutrient losses and water runoff (Brockhoff et al. 2010; Beck et al. 2011; Altland and Locke 2012). To our knowledge, until now no study has been conducted on the use of gasification biochar as growing media components.

Nutritional management in soilless media is more critical than in soil because of the small volume of substrate for roots in which the interactions of several factors (irrigation water sources, fertilizers, solution pH starting value and changes during cropping, cation exchange capacity (CEC) and aeration of the media) are magnified (Argo 1998). Biochar affect the composition of pore water solution of soilless media in many ways. Firstly the nature of feedstocks and temperature conditions determined the release of nutrients, especially base cations, even if a general modest effect was shown on the amount of plant-available nutrients (Chan and Xu 2009). Secondly, due to the ability of biochar to retain nutrients (Yao et al. 2012), a depletion of water soluble nutrients, particularly of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$, was often detected (Clough et al. 2013). Lastly, several studies highlighted the key role of biochar on the microbial-driven transformation of nutrients (DeLuca et al. 2009; Maestrini et al. 2014). Other indirect effects of biochar can be explained by its liming properties and by the presence of labile C fractions and unpyrolysed feedstocks that can enhance microbial activity (Anderson 2011).

In this study, we compare the performance of two biochars generated by gasification of hard- and soft-wood sources as partial replacement of peat. The specific objectives were: (i) to evaluate the effect of time on the effectiveness of biochars to neutralize peat acidity and to counteract plant induced pH changes in a peat-based substrate; (ii) to study nutrient dynamics in the pore water solution as affected by biochar amendment to peat, both in terms of biochar-borne nutrient release and fertilizer-derived nutrient retention; and (iii) to test the effect of biochars as partial replacement for peat on the yield of a fast growing plant.

Materials and Methods

Biochar and growing substrate

Two biochars obtained by high temperature pyro-gasification (1,100-1,200°C) were provided by two companies: a softwood biochar from sprucewood (S-Bc) by Agrindustria s.n.c. (Cuneo) and a hardwood biochar from poplar (P-Bc) by Advanced Gasification Technology s.r.l. (Cremona). They were free of contaminants such as stones, metal, rubber, plastic, pollutant compounds and other foreign bodies, being a direct product of forestry. Both biochars showed similar values of particle density that lay in the typical range of the majority of wood biochars (1.5-1.7 g cm⁻³) and their bulk densities were comparable to that of light-weight mineral and of medium-weight organic components of potting media such as perlite, black peat and rice hulls (0.13-0.16 g cm⁻³).

Five litres of each biochar were sieved at 10 mm mesh and two substrates were prepared by mixing a commercial Sphagnum white peat (0-3 mm sized, H3 decomposition degree, pH 4.3, EC 2.34 mS m⁻¹) with S-Bc (S-Bc+peat) and P-Bc (P-Bc+peat). The mixtures were prepared on a volumetric basis using a biochar:peat ratio of 30:70, chosen on the basis of a previous study focused on the liming power of an alkaline biochar (Zaccheo et al. 2013a). The two components were thoroughly but gently mixed by hand in order to limit breakage of biochar particles; a control consisting of the Sphagnum white peat limed with reagent grade CaCO₃ (2.7g L⁻¹) to reach neutral pH as mixtures, was prepared (limed peat).

All experimental substrates were then adjusted to a moisture content considered suitable for plant growth, determined by the 'fist test method' (EN 16086-1, 2012). Pre-incubation of the substrates was then carried out in plastic bags kept for 10 days at controlled temperature (21°C) in order to equilibrate the mixtures and to allow lime to dissolve in the limed peat.

Chemical, physical and hydrological properties of the sieved biochars, peat and of the pre-incubated mixtures were determined by the following European Standards for Growing Media and Soil Amendments. pH and electrical conductivity were checked on the 1:5 v/v water extract (EN 13037, 2012; EN 13038, 2012). Particle density of biochars was calculated from organic matter and ashes content (EN 13039, 2011). Physical properties (shrinkage value, dry bulk density, total pore space, air volume, water volume) were determined according to EN 13041 (2012): samples into double ring cylinders, were

saturated in water and then equilibrated on a sand box at minus 10, 30 and 50 cm water pressure head (pF1, pF 1.5 and pF 1.7). After equilibrating, dry bulk density, air volume and water volume at different pF were calculated from the wet and dry weights of the samples in the lower ring of known volume, shrinkage degree from the reduced height and width of dried sample into the lower ring and total porosity from particle density and dry bulk density.

Total and water available content of Ca, Mg, K, P, Mn, Cu, Zn and Fe were determined after HNO₃ microwave digestion (Zheljazkov and Warman 2002) and after 1:5 v/v water extraction (EN 13652, 2001) respectively. Elements were then detected by ICP-MS spectrometer (Agilent Technologies, USA). Additional parameters determined on sieved biochars were: particle size distribution, assessed by sieving at 10, 5, 3.3, 2 mm and total N (EN 13654-1, 2001).

Incubation experiments

Twenty-one pots (11.5 cm Ø, 14 cm depth, without drainage holes) were filled with 1 L of each substrate (7 replicate pots/substrate). In order to sample pore water during incubation, a pilot hole on the side of the container allowed a Rhizon sampler (Ø 2.5 mm) (Eijkelkamp Agrisearch Equipment, The Netherlands) to be inserted horizontally at a depth of 5 cm from the bottom of the pot. Each pot was made stable by putting it on a styrene support (Fig. 1).

All substrates were initially watered with 10 ml solution containing 1g of a water soluble (PG-MIX™, Yara, Norway) NPK fertilizer (NH₄⁺-N 8.8%, NO₃⁻-N 5.2%, P 7%, K 15%) with essential micronutrients (Mg 0.48%, Mn 0.16%, Cu 0.15%, Fe 0.09%, Zn 0.04%) and no additional fertilizers were applied during the course of the experiment.

Basil (*Ocimum basilicum* L., 1753 ISI SEMENTI, Italy) seedlings grown for 15 days in limed white peat were transplanted in four of the seven pots prepared with each substrate (4 seedlings/pot). In such a way 3 replicates of non-planted substrates and 4 replicates of planted substrates (according to the biological variability) were arranged.

Replicate pots in each experimental setup were randomly placed on a bench in a greenhouse with 28-30°C in the day and 20-22°C at night. The experiment was carried out from June to July 2013. Moisture was kept to pF 1 (water holding capacity at -1kPa) in all

pots (690, 636 and 710 ml of water/L of Limed peat, S-Bc+peat and P-Bc+peat). Pots were watered daily with deionized water to restore substrate mass, if needed.

Pore water samples of about 10 ml were collected from all the pots at days 15, 22, 27, 36 of incubation using removable syringes connected via a luer-lock system to the Rhizon samplers; pH was immediately measured with a pH meter (PHM210, Radiometer). The samples were then frozen (-10°C) before the analyses of mineral N forms and dissolved elements on filtrates (0.45 µm) were carried out. Soluble NH_4^+ -N and NO_3^- -N were detected by flow injection analysis and spectrometric detection (ISO, 2005; ISO, 1996). Dissolved elements were determined by ICP-MS (Agilent Technologies, USA): P and K at all the sampling times, the remaining elements at 15 and 36 days. Because of the relatively small volume of pots used in the experiment, in planted pots an extensive root system was established in 2 weeks incubation; therefore roots colonized the whole mass of substrates and the samplers extracted rhizospheric pore water.

Theoretical concentration of nutrients in pore water of each substrate (Table 6) was calculated based on water volume at pF1, concentration of water soluble elements in materials and amount of added fertilizer (for limed peat also the amount of CaCO_3).

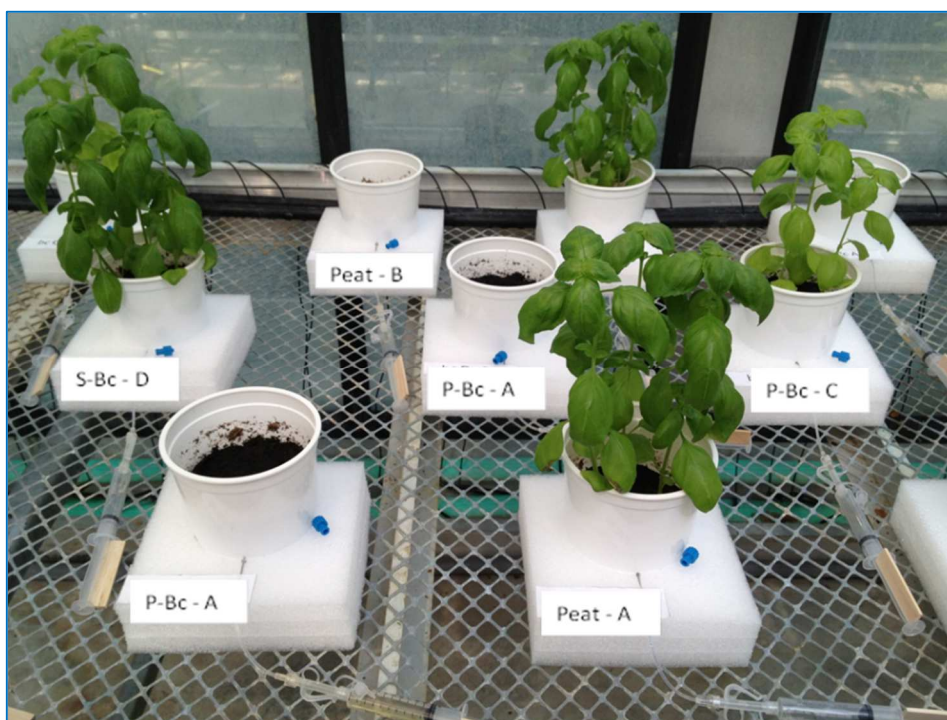


Fig. 1 - Planted and non-planted pots with syringes connected to Rhizon samplers during greenhouse incubation

Substrates and plant analysis

Basil plants were harvested after 36 days growth in the greenhouse, when the seedlings transplanted in limed peat had become commercially viable. Plants were cut above the substrate level and fresh and oven dried (103°C) biomass was weighed. Substrates in cultivated pots were separated from root mass by gentle shaking in order to recover all solid particles adhering to the roots. The whole mass of substrates contained in planted and non-planted pots were extracted with deionized water (1:5 v/v) and pH, electrical conductivity were determined on filtrates as previously described.

Statistical analysis

Data of the analytical properties of biochars and limed peat were expressed as mean \pm standard deviation of three measurements. One-way ANOVA was used to analyze differences among the substrates for chemical and physical characteristics at the end of the experiment and for plant yield. If a significant F-test was obtained from an ANOVA, the Tukey-b test at the 0.05 significance level was used. Repeated measures ANOVA was performed to test the differences among substrates, planting and time of sampling for pore water compositions by using a linear model. Pairwise comparisons were carried out applying Sidak's correction ($p=0.05$). All statistical analyses were performed using the IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0. Armonk, NY: IBM Corp.

Results and Discussion

Biochars and substrates characterization

All particles of S-Bc were fairly well distributed between coarse, medium and fine sizes particles while those of P-Bc were dominated by finest < 2mm particles with more than 70% (Table 1).

Despite the different particle size distributions, biochars had similar high percentages of total porosity, suitable for soilless cultivation (>65% according to Handreck and Black 2007) and comparable to the average values reported for the most common organic and mineral components of potting media like peat, coir, bark or perlite (Aendekerk 2000).

Tab. 1 - Physical properties of biochar relevant to use in soilless substrates (means \pm standard deviations)

Properties	Unit	Spruce biochar	Poplar biochar
Total porosity	% vol	91.8	90.7
Air volume at pF1	% vol	63.0 \pm 1.2	34.1 \pm 3.2
Water volume at pF1	% vol	28.8 \pm 1.2	56.6 \pm 3.2
Shrinkage degree	% vol	1.3 \pm 0.06	1.1 \pm 0.04
Particle size distribution (w/w)			
10-5 mm	%	28.8 \pm 1.7	3.9 \pm 0.4
5-3.3 mm	%	17.6 \pm 0.7	8.7 \pm 0.5
3.3-2 mm	%	15.8 \pm 0.4	14.8 \pm 0.7
< 2 mm	%	37.8 \pm 1.5	72.6 \pm 2.9

As supported by water and air content at the pressure suction of minus 10 cm (pF1), in the coarser S-Bc the porosity was presumably mainly linked to inter-particle cavities, whereas in the fine P-Bc inner particle porosity was prevalent, induced by volatilization of organic compounds during high temperature gasification which creates voids within the biochar matrix (Kloss et al. 2012). These data highlighted that the two biochars had opposite air/water content relationships. The fine sized P-bc was well aerated and able to retain high amounts of water: these ideal characteristics allow irrigation management of the substrate with a high degree of flexibility, as for certain medium sized (0-30mm) Sphagnum peats (Michel 2007). However, due to the coarse size of the particles that promote macroporosity, in the pore space of S-Bc air was prevalent and water relatively scarce; S-Bc was suitable as a viable component of substrates for improving aeration, similarly to bark and perlite (Handreck and Black 2007; Raviv and Lieth 2008; Northup 2013). In both biochars the shrinkage degree was negligible due to the rigid framework of particles. This property could be well appreciated in mixtures with peat. In fact peats can decrease their volume from 12% to 50% during wetting/drying alternations induced by irrigation (Aendekerk 2000); this effect can be attenuated by the addition of highly stable material such as biochar so reducing root damage during cultivation.

As shown in Table 2, P-Bc had lower pH and EC values and higher contents of ashes, total N, P, Ca, Mg, and at a lesser extent K than S-Bc. Nevertheless, considering the water soluble forms, only P and K were present in higher levels in P-Bc than in S-Bc and the

percentages of soluble to total calcium (0.6%) and magnesium (0.9%) were very scarce compared with those found in S-Bc (3.7% and 4.0% respectively for Ca and Mg).

The amounts of ash in the two biochars were consistent with the feedstocks employed in the gasification process: poplar-wood and in particular spruce-wood were low-ash materials containing mostly alkali metals (Ca, K, Mg) compared to wheat straw, corn stover and switchgrass that are rich in minerals especially silicon (Kloss et al. 2012; Brewer et al. 2009).

Independently from the starting feedstock, the high temperatures reached during the pyrogasification process strongly affected the pH of the solid end products, inducing alkalinity. It is largely recognized that pH of biochars increases by increasing combustion temperature due to separation of alkali salts from organic matter (Yuan et al. 2011; Gundale and DeLuca 2006; Al-Wabel et al. 2013). The alkalinity of biochars can be attributed to potassium and sodium hydroxides, magnesium and calcium carbonates and to the reorganization of organic matter (losses of oxygen and hydrogen and consequent reduction of hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups and increase of condensation and aromaticity) (Kim et al. 2012; Chun et al. 2004). As reported by Yuan et al. (2011) alkalinity, and the form of alkalis in crop straw-derived biochars, changed with combustion temperature: at the highest temperature alkalinity can be mainly due to increased carbonate content; moreover high temperatures promote carbonate crystallization. Highly crystalline carbonates have a long lasting buffer capacity, reacting slowly to acidity.

Considering these last findings the lower values of pH and of soluble calcium observed in P-Bc than in S-Bc could be attributed to the higher extent of carbonate crystallization. Data reported in Table 3 show that after 10 days incubation both alkaline biochars were able to increase peat pH to neutral values close to limed peat and suitable for the growth of the majority of crops cultivated in soilless culture (Raviv and Lieth 2008).

Tab. 2 - Chemical properties of biochars and Sphagnum peat (data on DW basis, means \pm standard deviations)

Properties	Unit	Spruce biochar	Poplar biochar	Peat
pH _{H₂O}		11.1 \pm 0.12	9.7 \pm 0.04	4.27 \pm 0.02
EC	mS m ⁻¹	32.5 \pm 0.95	23.0 \pm 2.3	2.34 \pm 0.06
Ashes	mg g ⁻¹	70.4 \pm 3.6	211 \pm 4.5	2.32 \pm 0.39
N _{total}	g kg ⁻¹	1.91 \pm 0.06	7.45 \pm 0.21	-
N-NH ₄ water sol.	mg kg ⁻¹	0.98 \pm 0.2	1.21 \pm 0.01	1.75 ^a
P _{total}	g kg ⁻¹	0.49 \pm 0.08	5.05 \pm 0.002	0.24 \pm 0.01
P _{water sol.}	mg kg ⁻¹	2.32 ^a	80.71 \pm 1.31	2.53 \pm 0.77
K _{total}	g kg ⁻¹	7.37 \pm 0.32	9.75 \pm 0.03	0.52 \pm 0.02
K _{water sol.}	mg kg ⁻¹	1020 \pm 18	1496 \pm 89	103 \pm 2.45
Ca _{total}	g kg ⁻¹	13.4 \pm 0.06	43.1 \pm 0.35	2.93 \pm 0.18
Ca _{water sol.}	mg kg ⁻¹	492 \pm 31	278 \pm 12	357 \pm 7.42
Mg _{total}	g kg ⁻¹	1.72 \pm 0.20	7.64 \pm 0.17	0.78 \pm 0.05
Mg _{water sol.}	mg kg ⁻¹	69.0 \pm 0.15	71.3 \pm 3.21	83.2 \pm 0.66
Fe _{total}	mg kg ⁻¹	214 \pm 28	553 \pm 22	658 \pm 67
Fe _{water sol.}	mg kg ⁻¹	2.63 \pm 0.47	10.5 \pm 1.73	5.04 \pm 1.02
Mn _{total}	mg kg ⁻¹	304 \pm 80	198 \pm 1.05	14.5 \pm 0.69
Mn _{water sol.}	mg kg ⁻¹	1.05 \pm 0.12	3.01 \pm 0.17	2.17 \pm 0.11
Zn _{total}	mg kg ⁻¹	22.2 \pm 6.88	213 \pm 21	16.4 \pm 3.20
Zn _{water sol.}	mg kg ⁻¹	0.14 \pm 0.07	0.84 \pm 0.01	0.48 \pm 0.01
Cu _{total}	mg kg ⁻¹	9.69 \pm 0.50	33.2 \pm 0.75	3.06 \pm 1.60
Cu _{water sol.}	mg kg ⁻¹	0.05 ^a	0.43 \pm 0.01	0.32 \pm 0.09

^a single determination

The liming power also appeared linked to biochar particle dimensions, in fact irrespective of the starting pH of materials, the relatively greatest pH increase was induced by the finer but less alkaline P-Bc that reached a value similar to that observed in limed peat. Electrical conductivity of peat was raised by adding CaCO₃ and by mixing with biochars that contained soluble salts and carbonates; in particular in P-Bc+peat the salinity was increased four-fold. In any case EC levels were well below the threshold (< 300 mS m⁻¹) recommended for soilless substrate fertilizing solutions (Raviv and Lieth 2008).

In the biochar+peat substrates water and air capacity were mainly influenced by peat characteristics, however the presence of biochars reduced shrinkage that was mainly noticeable with the finer sized P-Bc.

Tab. 3 - Main properties of biochars+peat mixtures and limed peat after 10 days pre-incubation and before fertilizer addition (means \pm standard deviations)

Substrate	pH	EC (mS m ⁻¹)	Dry bulk density (kg m ⁻³)	Total porosity (% vol)	Air volume		Water volume		Shrinkage degree (% vol)
					pF 1 (% vol)	pF 1.7 (% vol)	pF 1 (% vol)	pF 1.7 (% vol)	
S-Bc+peat	6.52 \pm 0.06	4.22 \pm 0.81	97.4 \pm 4.6	93.8	30.3 \pm 1.3	48.7 \pm 1.5	63.6 \pm 1.3	45.1 \pm 1.5	17.9 \pm 2.8
P-Bc+peat	6.76 \pm 0.03	9.30 \pm 0.64	115 \pm 12	93.0	22.1 \pm 7.5	45.1 \pm 5.3	71.0 \pm 7.5	48.0 \pm 5.3	13.2 \pm 3.2
Limed peat	6.84 \pm 0.04	3.42 \pm 0.28	71.6 \pm 7.6	95.4	28.5 \pm 1.3	50.9 \pm 1.3	66.9 \pm 1.3	44.5 \pm 1.3	23.1 \pm 3.2

Incubation experiment

A repeated measures general linear model was used to assess differences in pore water pH and nutrient composition, considering as factors substrates, planting and time. Analysis of variance for pH, N, calcium and magnesium contents of the pore waters extracted from the pots throughout the experiments (Table 4) detected a significant three-way interaction between planting and not planting substrates over time and according to the presence and type of added biochar.

Tab. 4 - Repeated-measures analysis of variance for full factorial design. Pore water pH and mineral component are the factor analyzed

	pH		NH ₄ -N		NO ₃ -N		K		Ca		Mg	
	df	p	df	P	df	p	df	p	df	p	df	p
S	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **
T	3	0.17 ns	3	0.00 **	3	0.00 **	3	0.00 **	1	0.00 **	1	0.00 **
P	1	0.00 **	1	0.00 **	1	0.00 **	1	0.00 **	1	0.83 ns	1	0.00 **
S x T	6	0.00 **	6	0.00 **	6	0.00 **	6	0.14 ns	2	0.00 **	2	0.00 **
S x P	2	0.01 *	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **	2	0.00 **
P x T	3	0.00 **	3	0.00 **	3	0.02 *	3	0.00 **	1	0.15 ns	1	0.00 **
S x P x T	6	0.02 *	6	0.00 **	3	0.00 **	4	0.68 ns	2	0.00 **	2	0.01 *

S = substrate, T = time, P = planting

(* p < 0.05; ** p < 0.01)

By contrast two significant two-way interactions (substrates x planting x time) were observed in pore water potassium concentration. No significant effects of substrates, on pore water P, Mn, Cu, Zn, Fe were detected (data not reported).

According to the significance of the interactions, data of pH and N, Ca, Mg content in pore water are reported comparing substrates level over time and vice versa (Table 5). For readability reasons, comparisons between planting and non-planting among different times are not shown.

Tab. 5 - Pore water pH, NH₄-N, NO₃-N, Ca and Mg values in non-planted and in planted substrates

			15dd	22dd	29dd	36dd				
pH	Non-planted	S-Bc+peat	5.89	a A	5.89	a A	5.73	a A	5.83	a A
		P-Bc+peat	6.03	a A	6.01	a A	6.30	ab B	6.44	b B
		Limed peat	6.73	a B	6.70	a B	6.67	a B	6.62	a B
	Planted	S-Bc+peat	5.83	b A	5.78	b A	5.30	a A	5.37	a A
		P-Bc+peat	5.64	a A	6.02	b AB	6.23	b B	6.13	b C
		Limed peat	6.61	c B	6.27	b B	6.16	b B	5.74	a B
NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	Non-planted	S-Bc+peat	69.49	b B	63.86	b B	43.02	a B	34.14	a B
		P-Bc+peat	11.05	a A	4.00	a A	3.42	a A	3.39	a A
		Limed peat	96.90	c C	92.92	c C	73.01	b C	55.04	a C
	Planted	S-Bc+peat	63.91	b B	16.83	a AB	1.21	a A	0.78	a A
		P-Bc+peat	2.13	a A	2.16	a A	0.59	a A	0.84	a A
		Limed peat	85.72	c C	24.98	b B	0.88	a A	0.68	a A
NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	Non-planted	S-Bc+peat	9.97	a A	6.37	a A	3.05	a A	4.58	a A
		P-Bc+peat	88.60	b B	79.13	b B	42.74	a B	31.39	a B
		Limed peat	13.80	a A	9.95	a A	0.46	a A	nd	
	Planted	S-Bc+peat	10.70	a A	6.53	a A	10.14	a B	nd	
		P-Bc+peat	111.91	c B	46.31	b B	0.10	a A	0.84	a A
		Limed peat	12.53	a A	14.53	a A	nd		0.70	a A
Ca (mg L ⁻¹)	Non-planted	S-Bc+peat	31.78	a A	-	-	-	-	45.95	a A
		P-Bc+peat	196.08	b B	-	-	-	-	69.57	a A
		Limed peat	167.78	b B	-	-	-	-	72	a A
	Planted	S-Bc+peat	30.47	a A	-	-	-	-	70.85	b A
		P-Bc+peat	159.4	b C	-	-	-	-	73.33	a A
		Limed peat	96.63	a B	-	-	-	-	160.8	b B
Mg (mg L ⁻¹)	Non-planted	S-Bc+peat	7.42	a A	-	-	-	-	9.28	a B
		P-Bc+peat	64.03	b B	-	-	-	-	30.40	a C
		Limed peat	24.46	b C	-	-	-	-	5.91	a A
	Planted	S-Bc+peat	8.33	a A	-	-	-	-	17.71	b B
		P-Bc+peat	44.29	b B	-	-	-	-	20.94	a C
		Limed peat	8.79	a A	-	-	-	-	9.37	a A

Different small case letters in the same row indicate significant differences in time for each substrate; different upper case letters in the same column indicate significant differences among substrates in non-planted and in planted substrates (adjustment for multiple comparisons: Sidak at $p \leq 0.05$).

nd: not determined

Pore water pH values remained constant during the experimental time in non-planted limed peat and S-Bc+peat, in the first case being in a circumneutral range and in the case of S-Bc+peat in a subacid range. P-Bc induced an increase in pore water pH from values similar to the other char to levels close to limed peat. Basil growth had a significant effect on pore water pH. While changes in the pH of nutrient solution and soil due to root activity are extensively documented (Marschner 2012), the effects of cultivation on pH of peat and peat-based substrates have not been thoroughly examined (Argo and Biernbaum 1997; Silber 2007). We found that at the end of the experiment lower pH values were observed in planted pots than in non-planted ones; basil seedlings are able to induce almost one unit decrease in pH during a month cultivation in limed peat (0.88 pH units). The acidification induced by root activity measured at the end of the incubation was counteracted more efficiently by the hardwood biochar and the softwood biochar in respect to limed peat (0.31, 0.46 and 0.88 pH units lower than the non-planted pots, respectively).

In agreement with these findings, both of the studied biochars neutralized the peat more efficiently than lime when applied at a dose of 2.7g L^{-1} . The highest liming capacity of the hardwood biochar can be attributed to the richness in ashes and to the high amount of fine particles; these results agree with those of a previous study in which an inverse relationship between neutralizing power of an alkaline biochar and fineness of particles were shown (Zaccheo et al. 2013a).

Most of the calcium, along with magnesium and potassium, contained in the plant biomass remains in biochar after pyrolysis as carbonates, bicarbonates, or other bases (Cao and Harris 2010; Laird et al. 2010; Yuan et al. 2011).

Among the studied nutrients, N was the nutrient most influenced by hard and soft wood biochars added to peat. Table 5 shows $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ time courses in the pore waters from different substrates in planted and non-planted pots. The fertilizer added at the beginning of the experiments included both $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$; considering the applied amount and the slightly different water contents of the substrates at pF1, the recovery of fertilizer N in the soil pores should range from 125 to 138 to mg L^{-1} for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and from 74 to 82 mg L^{-1} for $\text{NO}_3^-\text{-N}$. In all the substrates a marked reduction in pore water $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was already detected at the first sampling time of non-planted pot, with a decreasing trend. As reported in Table 5, limed peat showed the highest levels of pore water $\text{NH}_4^+\text{-N}$

during the entire period of incubation, S-Bc induced concentrations of soluble $\text{NH}_4^+\text{-N}$ significantly lower than limed and in P-Bc+peat, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was close to undetectable levels throughout the experimental time.

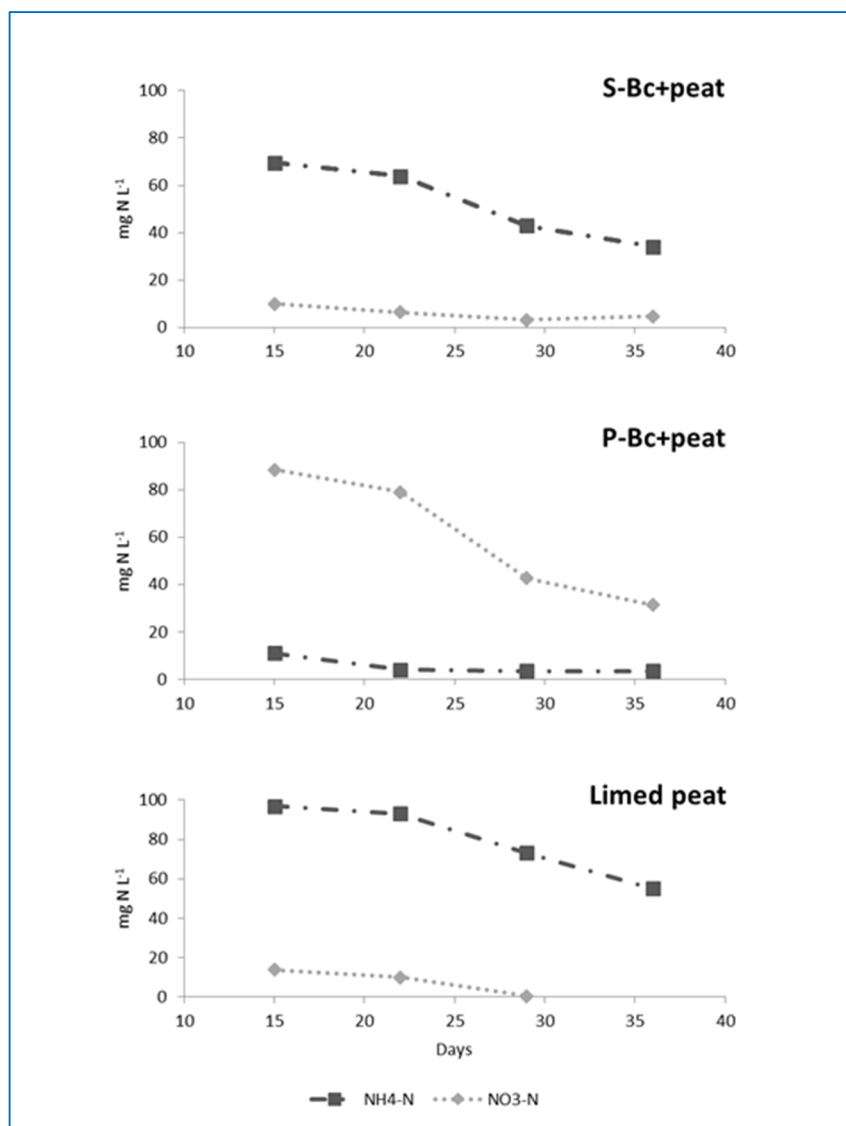


Fig. 2 - Pore water $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in non-planted substrates

An opposite effect of biochars was observed on $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in pore waters: only trace amounts of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ were detected in limed peat and S-Bc+peat; on the contrary P-Bc+peat exhibited a peak in $\text{NO}_3^-\text{-N}$ after 15 days of incubation, to values slightly higher than those that should have been recovered considering the added $\text{NO}_3^-\text{-N}$. Based on these data, all substrates induced a fast and marked reduction in added mineral N and this effect increased with time (on average from 50% at day 15 to 20% at day 36); moreover $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ ratios were deeply influenced by the substrates (Fig. 2). Abiotic and biotic immobilization and nitrification could be the main processes that can explain

the observed changes in amounts and forms of mineral N. Considering the sub-acid to neutral pH of the substrates and the moisture content, it was unlikely that NO_3^- -N and NH_4^+ -N losses from substrates could occur.

Plant growth strongly affected mineral N behaviour in pore water (Table 5). In fact from day 22 NH_4^+ -N concentrations were always much lower than the corresponding values observed in non-planted pots and from day 29 only trace amount of NO_3^- -N were recorded in all the substrates.

Extensive information exists in the literature on the alteration of soil N cycling processes by biochar applications (Clough et al. 2013; Nelissen et al. 2012), with direct (ammonia adsorption, NO_3^- -N immobilization) and indirect mechanisms (stimulation of microbial activity changes in the composition of microbial communities, liming, physical effects on water retention, availability and gas diffusivities).

In particular, the NH_4^+ -N retention power of biochar has been widely reported, with possible mechanisms involving not only CEC but also physical entrapment in biochar pore structure. The biochar adsorbed NH_4^+ -N was shown to be available to plants (Taghizadeh-Toosi et al. 2012). About the stimulation of ammonia oxidizers by biochar, Maestrini et al. (2014) observed a rapid nitrification of NH_4^+ -N from fertilizer in soil added with ryegrass derived pyrogenic organic matter; Prommer et al. (2014) reported that a hardwood-derived biochar accelerated gross nitrification rates in soil more than two-fold and Song et al. (2014) found the influence of pyrolysed cotton stalks on the abundance, composition and activities of ammonia oxidizers in alkaline soil microcosms.

Substrates used for horticultural crop production differ greatly from soil. Peat based substrates, in particular, have a low microbial count and activity (Lang and Elliot 1991) because of the acidic and nutrient-poor conditions of the original peat bogs. Earlier studies by Herlihy (1972) reported that nitrifying bacteria exist in low concentrations in uncultivated peat, but may increase up to 1000-fold after cultivation and planting. Other authors observed that nitrification occurred rapidly in a pine bark medium (Niemiera and Wright 1987) and in peat/perlite and peat/pumice substrates (Altland and Locke 2012; Zaccheo et al. 2013b). In our experiment poplar biochar could have been stimulate nitrifiers by improving the physical environment possibly due to its high surface area of abundant fine particles. Moreover, both biochars showed high abilities in subtracting NH_4^+ -N from the pore water; from the point of view of greenhouse applications,

properties of soilless-grown plants are deeply influenced by different $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ ratios (Fontana et al. 2006; Silber 2007).

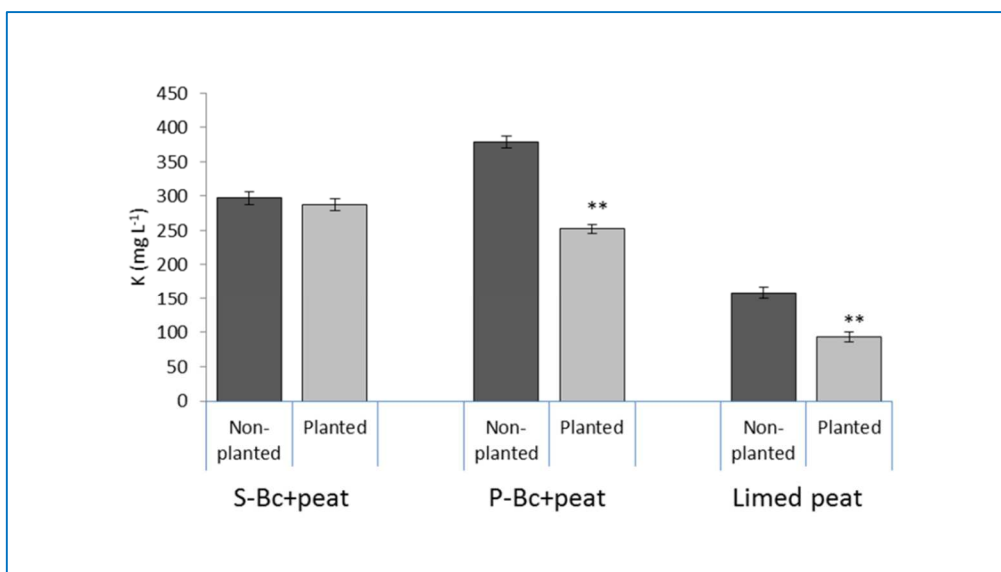


Fig. 3 - Graphical representation of the differences in pore water potassium concentrations between substrates and planting

** $p < 0.01$; error bars represent the standard deviation of the means

Analysis of variance on potassium content in pore water showed no significant three-way interaction (Table 4). In Fig. 3 the two-way interaction between substrates and planting is graphically reported, while the interaction between planting and time was not commented as it is trivial. The levels of substrate factor were all significant from each other, at both planted and non-planted level. Pore water potassium concentrations in biochars+peat highlighted the abilities of biochars to feed the pore solution with the nutrient, despite the relatively low amounts of total potassium of the two studied biochar respect to other plant derived chars (ranged from 1.0 to 58.0 g kg⁻¹, according to Chan and Xu 2009).

In fact potassium content in the biochars+peat were much higher than that attributable to the mineral fertilizer (Table 6), particularly in P-Bc+peat. In addition, the latter biochar induced pore water potassium concentrations that exceeded by far the estimated contribution of all the components, suggesting a conspicuous release of potassium adsorbed onto the solid phase of P-Bc. Considering the applied dose of biochars, P-Bc was able to replenish the solution with about 200 mg potassium per litre of substrate. By contrast, more than half of the added potassium were retained by limed peat, with a

decrease in time up to barely detectable values (data not reported). Root driven decreases in pore water potassium occurred in P-Bc+peat and in limed peat; in the S-Bc+peat the steady potassium content in pore water suggested a more efficient buffering power of the softwood biochar in respect to the hard one.

Tab. 6 Estimated contribution of water soluble nutrients in biochars, peat and fertilizer to K, Ca and Mg concentrations in pore water and measured concentration of the nutrients determined after 15 days incubation in non-planted pots (mg L⁻¹)

Nutrient	Sources	S-Bc+peat	P-Bc+peat	Limed peat
K	Biochar	63	101	-
	Peat	8.1	7.3	11
	Fertilizer	236	213	223
	Total estimated	307	321	234
	<i>Measured</i>	<i>277</i>	<i>427</i>	<i>176</i>
Ca	Biochar	30	19	-
	Peat	28	25	38
	Lime	-	-	1606 ^a
	Fertilizer	-	-	-
	Total estimated	58	44	1644
	<i>Measured</i>	<i>32</i>	<i>196</i>	<i>168</i>
Mg	Biochar	4.26	4.81	-
	Peat	6.55	5.92	8.8
	Fertilizer	7.55	6.83	7.1
	Total estimated	18.4	17.6	15.9
	<i>Measured</i>	<i>7.4</i>	<i>64</i>	<i>24.5</i>

^a total Ca

Pore water calcium and magnesium concentrations (Table 5) were reported at day 15 and at the end of the experiment. In non-planted pots, at the first sampling S-Bc+peat showed a markedly lower level of calcium than P-Bc+peat, which in turn gave similar values to those in limed peat. At day 36 the immobilization of soluble calcium in the latter two substrates led to similar levels of pore water calcium in all the substrates. Higher concentrations of calcium in pore water of planted S-Bc+peat and limed peat than that of non-planted ones were related to the observed drop in pH.

Biochars and time were the main factors affecting magnesium concentrations in pore water. Similarly to calcium, non-planted S-Bc+peat showed the lowest magnesium levels

at day 15, followed by limed peat and P-Bc+peat. At the end of the incubation, decreases in pore water magnesium were observed in P-Bc+peat and in limed peat. Considering the estimated contribution of biochars and peat to the pore water calcium and magnesium (Table 6), it can be inferred that a solubilisation of total calcium and magnesium in P-Bc occurred during 15 days incubation.

Dry biomass was unaffected by the addition of biochars to peat, while a 16% increase was observed on fresh yield of basil plants grown in presence of biochars (data not shown).

Analysis of water extracts of whole mass of substrates at the end of the experiment, (Table 7) obtained with a larger amount of water than that of Rhizon samples, showed pH values close to that observed in pore waters. Nutrients uptake by growing basil plants was clearly highlighted by the lower levels of electrical conductivity observed in planted pots than in non-planted ones. The presence of P-Bc resulted in high values of pH and electrical conductivity that could be due to solubilisation of minerals contained in ashes. When planted, acidification of the whole mass of substrates occurred and P-Bc confirmed its ability to increase peat pH and salinity.

Tab. 7 - Chemical properties of biochars+peat mixtures and limed peat at the end of the incubation experiment

Substrate	Non-planted		Planted	
	pH	EC (mS m ⁻¹)	pH	EC (mS m ⁻¹)
S-Bc+peat	6.12 a	28.2 ab	5.52 a	17.3 ab
P-Bc+peat	6.79 b	33.8 b	6.71 c	19.7 b
Limed peat	6.56 ab	22.9 a	5.91 b	15.3 a

means within a column followed by the same letter(s) are not significantly different (Tukey-b test at $p \leq 0.05$)

Conclusions

According to McKendry (2002b) gasification is likely to be the only conversion technology for biomass that is commercially viable. In this perspective, there will be large quantities of the residual char available for other applications. Our study demonstrates some benefits to peat and plant deriving from the use of biochar from gasification of wood biomasses in soilless substrates used for container production of greenhouse crops. Firstly, the ability of gasification biochars to buffer peat acidity eliminates the need for liming agents. Moreover, acting as a stable skeleton, gasification biochars reduce

shrinkage of peat. Gasification biochars strongly affect nutrient dynamics in the peat substrate after a fertilization event; in particular hardwood biochar has a profound effect on the $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ ratio in the pore water. Lastly, biochars allow the maintenance of stable and high levels of potassium in the pore water, both in the root free substrate and in the rhizosphere. Studies on root uptake and shoot translocation of nutrients in biochar-added substrates are currently under way. Further fields of research involve the interaction between gasification biochar and microbially mediated processes occurring in peat, and the effect of different feedstocks on biochar behaviour in soilless substrates.

Acknowledgments

The authors would like to thank Mattia Sanna and Marcello Chiodini (Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali, University of Milan) for their assistance with the statistical analysis and the anonymous reviewers for their helpful comments.

References

Aendekerk TGL (2000) International substrate manual: analysis, characteristics, recommendations. Elsevier International Business Information, Amsterdam, The Netherlands

Altland JE, Locke JC (2012) Biochar affects macronutrient leaching from a soilless substrate. *HortScience* 47: 1136–1140

Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* 131:374–379. DOI:10.1016/j.biortech.2012.12.165

Anderson CR, Condon LM, Clough TJ, Fiers M, Stewart A, Hill RA, Sherlock RR (2011) Biochar induced soil microbial community change: implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus. *Pedobiologia* 54: 309-320. DOI:10.1016/j.pedobi.2011.07.005

Argo WR (1998) Root Medium Chemical Properties. *HortTechnology* 8: 486-494

Argo WR, Biernbaum AJ (1997) Lime, water source, and fertilizer nitrogen form affect medium pH and nitrogen accumulation and uptake. *HortScience* 32:71–74

Beck DA, Johnson GR, Spolek GA (2011) Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environ Pollut* 159: 2111–2118

Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL (2010) Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ Pollut* 158: 2282–2287. DOI:10.1016/j.envpol.2010.02.003

Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, Brown RC (2009) Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28: 386–396. doi: 10.1002/ep.10378

Brockhoff SR, Christians NE, Killorn RJ et al. (2010) Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turf grass root zones amended with biochar. *Agron J* 102: 1627-1631

Cao XD, Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technol* 101: 5222–5228

Chan KY, Xu Z (2009) Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann J, Joseph S (Eds) *Biochar for environmental management science and technology*, Edited Earthscan, London, pp. 67-84

Chun Y, Sheng G, Chiou CT, Xing B (2004) Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ Sci Technol* 38: 4649-4655

Clough TJ, Condon LM, Kammann C, Müller C (2013) A review of biochar and soil nitrogen dynamics. *Agronomy* 3: 275-293. DOI:10.3390/agronomy3020275

DeLuca TH, MacKenzie DM, Gundale MJ (2009) Biochar effects on soil nutrient transformations. In: Lehmann J, Joseph S (Eds) *Biochar for environmental management - science and technology*. Edited Earthscan, London, pp 251-270

Dumroese RK, Heiskanen J, Englund K, Tervahauta A (2011) Pelleted biochar: chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries. *Biomass Bioenerg* 35: 2018–2027. DOI:10.1016/j.biombioe.2011.01.053

EN 13037 (2012) Soil improvers and growing media — Determination of pH

EN 13038 (2012) Soil improvers and growing media - Determination of electrical conductivity

EN 13039 (2011) Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash

EN 13041 (2012) Soil improvers and growing media - Determination of physical properties - Dry bulk density, air volume, water volume, shrinkage value and total pore space

EN 13654-1 (2001) Soil improvers and growing media. Determination of nitrogen. Modified Kjeldahl method

EN 13652 (2001) Soil improvers and growing media. Extraction of water soluble nutrients and elements

EN 16086-1 (2012) Soil improvers and growing media. Determination of plant response. Part 1: Pot growth test with Chinese cabbage

Fontana E, Hoeberechts J, Nicola S, Cros V, Palmegiano GB and Peiretti PG (2006) Nitrogen concentration and nitrate/ammonium ratio affect yield and change the oxalic acid concentration and fatty acid profile of purslane (*Portulaca oleracea* L.) grown in a soilless culture system. *J Sci Food Agr* 86: 2417-2424

Gomez-Eyles JL, Sizmur T, Collins CD, Hodson ME (2011) Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environ Pollut* 159: 616–622

Graber ER, Harel YM, Kolton M, Cytryn E, Silber A, David DR, Tsechansky L, Borenshtein M, Elad Y (2010) Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant Soil* 337: 481–496. DOI:10.1007/s11104-010-0544-6

Gundale MJ and DeLuca TH (2006) Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *Forest Ecol Manag* 231: 86–93. DOI:10.1016/j.foreco.2006.05.004

Handreck K and Black N (2007) *Growing media for ornamental plants and turf*. UNSW Press Ltd, Sydney, Australia

Headlee WL, Brewer CE, Hall RB (2014) Biochar as a substitute for vermiculite in potting mix for hybrid poplar. *Bioenerg Res* 7: 120–131. DOI 10.1007/s12155-013-9355-y

Herlihy M (1972) Microbial and enzyme activity in peats. *Acta Hort* 26: 45-50

ISO 13395 (1996) Water quality - Determination of nitrite nitrogen, nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

ISO 11732 (2005) Water quality - Determination of ammonium nitrogen - Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

Kim YS, Yang SJ, Lim HJ, Kim T, Lee K, Park CR (2012) Effects of carbon dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration curves. *Carbon* 50: 1510-1516

Klinghoffer N, Castaldi MJ, Nzihou A (2011) Beneficial use of ash and char from biomass gasification. In: Proceedings of the 19th Annual North American Waste-to-Energy Conference NAWTEC19 May 16-18 Lancaster, Pennsylvania, USA

Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, Hamid R, Ottner F, Liedtke V, Schwanninger M, Gerzabek MH, Soja G (2012) Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *J Environ Qual* 41: 990–1000. DOI:10.2134/jeq2011.0070

Laird DA, Fleming P, Davis DD, Horton R, Wang B, Karlen DL (2010) Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158: 443–449. DOI:10.1016/j.geoderma.2010.05.013

Laird DA, Rogovska NP, Garcia-Perez M, Collins HP, Streubel JD, Smith M (2011) Pyrolysis and biochar – opportunities for distributed production and soil quality enhancement. In: Braun R (Eds) Sustainable alternative fuel feedstock opportunities, challenges and roadmaps for six U.S. regions. Proceedings of the Sustainable Feedstocks for Advanced Biofuels Workshop.

Lang HJ, Elliot GC (1991) Influence of ammonium nitrate ratio and nitrogen concentration on nitrification activity in soil less potting media. *J Amer Soc Hort Sci* 116: 642-645

Lehmann J, Joseph S (Eds) (2009) Biochar for environmental management: an introduction. In: Lehmann J and Joseph S (eds) Biochar for environmental management - science and technology. Edited Earthscan, London, pp 1-12

Maestrini B, Herrmann AM, Nannipieri P, Schmidt MWI, Abiven S (2014) Ryegrass-derived pyrogenic organic matter changes organic carbon and nitrogen mineralization in a temperate forest soil *Soil Biol Biochem*, 69: 291-301

Marschner (2012) Marschner's mineral nutrition of higher plants. Petra Marschner (eds) Academic Press London Waltham MA

McKendry P (2002a) Energy production from biomass (Part 3): Gasification technologies. *Bioresource Technol* 83: 55-63. DOI:10.1016/S0960-8524(01)00120-1

McKendry P (2002b) Review paper Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technol* 83: 47–54. DOI:10.1016/S0960-8524(01)00119-5

Michel J.C. (2007) Physical properties of peat: a key factor in their use as growing media. *Proceeding of International conference on peat and peatlands “Peat in horticulture and rehabilitation of mires after peat extraction: which issue for tomorrow?”* Lamoura (F), 8-11 October 2007 pp 55-61

Mohan D, Pittman CU, Steele PH (2006) Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20: 848 – 889

Nelissen V, Rütting T, Huygens D, Staelens J, Ruyschaert G, et al. (2012) Maize biochars accelerate short-term soil nitrogen dynamics in a loamy sand soil. *Soil Biol Biochem* 55: 20–2

Niemiera AX, Wright RD (1987) Influence of temperature on nitrification in a pine bark medium. *Hort Sci* 22: 615-616

Northup J (2013) Biochar as a replacement for perlite in greenhouse soilless substrates. *Graduate Theses and Dissertations. Paper 13399.* <http://lib.dr.iastate.edu/etd/13399>

Prommer J, Wanek W, Hofhansl F, Trojan D, Offre P, et al. (2014) Biochar decelerates soil organic nitrogen cycling but stimulates soil nitrification in a temperate arable field trial. *PLoS ONE* 9: e86388. DOI:10.1371/journal.pone.0086388

Raviv M and Lieth JH (2008) *Soilless culture: theory and practice.* Elsevier B.V., Oxford UK, Amsterdam NL, and Burlington MA USA

Silber A (2007) Impact of solution-NH₄ concentrations on soilless-grown plants: benefits and constraints. *Acta Hort*, 819: 373-380

Song Y, Zhang X, Ma B, Chang SX, Gong J (2014) Biochar addition affected the dynamics of ammonia oxidizers and nitrification in microcosms of a coastal alkaline soil. *Biol. Fertil. Soils* 50:321–332. DOI: 10.1007/s00374-013-0857-8

Spokas KA, Koskinen WC, Baker JM, Reicosky DC (2009) Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere* 77: 574–581

Taghizadeh-Toosi A, Clough TJ, Sherlock RR, Condon LM (2012) Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant Soil* 350:57–69. DOI 10.1007/s11104-011-0870-3

Tian Y, Sun X, Li S, Wang H, Wang L, Cao J, Zhang L (2012) Biochar made from green waste as peat substitute in growth media for *Calathea rotundifolia* cv *Fasciata*. *Sci Hort* 143: 15–18. DOI:10.1016/j.scienta.2012.05.018

Vaughn SF, Kenara JA, Thompsona AR, Petersonb SC (2013) Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Ind Crop Pro* 51: 437–443. DOI:10.1016/j.indcrop.2013.10.010

Yao Y, Gao B, Zhang M, Inyang M, Zimmerman AR (2012) Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89: 1467–1471

Yaman S (2004) Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers Manage* 45:651-671

Yuan J, Xu R, Zhang H (2011) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technol* 102: 3488–3497

Yu XY, Ying GG, Kookana RS (2009) Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76: 665–671

Zaccheo P, Crippa L, Cattivello C (2013a) Liming power of different particle fractions of biochar. *Acta Hort* 1034: 363-367

Zaccheo P, Crippa L, Cattivello C (2013b) Effect of controlled-release fertilizers on chemical parameters of two growing media during 12 months storage. *Acta Hort* 1013: 327-332

Zhang H, Lin K, Wang H, Gan J (2010) Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. *Environ Pollut* 158: 2821–2825

Zhao I, Cao X, Masek O, Zimmerman A (2013) Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock source and production temperatures. *J Hazard Mater* 256–257: 1– 9. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.04.015

Zheljazkov VD and Warman PR (2002) Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. *Compost Sci Util* 10: 197-203. DOI:10.1080/1065657X.2002.10702081

ALLEGATO 2

Esperimento 2: “Studio dell’effetto di un biochar pellettato sulla nutrizione minerale di basilico in un substrato di coltivazione a base di torba”

Floriana Bedussi, Patrizia Zaccheo, Laura Crippa

Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali - Produzione, Territorio, Agroenergia (DiSAA), Università degli Studi di Milano, Via Celoria 2, 20133 Milan, Italy.

Riassunto

Il biochar può essere considerato un potenziale sostituto della torba nella formulazione dei substrati di coltivazione.

Nella sperimentazione è stato saggiato un biochar da conifera pellettato, miscelato a torba 20:80 vol/vol, utilizzato in una prova di incubazione ed in una di coltivazione con *Ocimum basilicum* L. Sono stati preparati 7 vasi per trattamento, settimanalmente la soluzione circolante è stata estratta dai vasi ed analizzata. Al termine della prova sulle piante sono stati determinati: peso fresco e secco, contenuto di azoto totale, macro e meso nutrienti. Lo studio ha evidenziato una elevata reattività del biochar, in particolare nel confronto dei nutrienti.

Parole chiave: Soluzione circolante, Potassio, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$

Study on the effect of a pelleted biochar on mineral nutrition of basil in soilless substrate

Abstract

The use of biochar for potted plants has been recently proposed as a partial substitute for peat, because of its suitable physical and chemical properties.

This study was to evaluate the effects of partial replacement of peat by softwood (spruce) gasification pellet biochars on nutrient release and retention and the effectiveness of biochars to neutralize peat acidity in non-planted and planted (basil) substrates. Seven pots filled with biochars+peat and seven with limed peat (control) were drenched with

fertilizing solutions and watered at pH 1.7. pH and nutrients content in substrate pore water were determined in Rhizon samples. The biochar improved ammonia and nitrogen removal from pore water. At the end of the test, on the plants were determined: fresh and dry weight, total nitrogen content, meso and macro nutrients. The study has revealed a high reactivity of biochar, which was found capable of modifying not only the pH of the peat, but also the dynamics of nutrients, particularly nitrogen which was removed almost entirely by the circulating solution; while biochar has proved a good source of potassium.

Keywords: Pore water, Potassium, NH_4^+ -N, NO_3^- -N

Introduzione e obiettivi

Le torbiere svolgono una importante funzione ambientale di riserva di carbonio e di acqua, e considerando che i tempi di accumulo della torba sono molto lunghi (0,5-2 mm all'anno) e che inoltre sono in aumento i costi di estrazione e trasporto, una contrazione del loro impiego nei substrati di coltivazione può risultare economicamente ed ambientalmente vantaggiosa. Molti potenziali candidati alla sostituzione, anche parziale, della torba vengono presi in considerazione nella formulazione di substrati di coltivazione, soprattutto di quelli destinati al mercato hobbistico. La possibilità di valorizzare il biochar come ammendante dei suoli agrari è stata intensamente esplorata negli ultimi anni e solo recentemente si è ipotizzato il suo impiego nel comparto ortoflorovivaistico.

Un buon substrato di coltivazione deve offrire alle radici delle piante cresciute in vaso la massima disponibilità di aria e acqua, ospitare una flora microbica benefica in grado di contenere lo sviluppo di patogeni, dimostrare elevata stabilità sia fisica che biologica e infine permettere una facile gestione della concimazione.

Alcuni studi hanno dimostrato che il biochar è potenzialmente in grado di intervenire su quasi tutti questi aspetti (Graber *et al.*, 2010; Dumroese *et al.*, 2011; Tian *et al.*, 2012; Vaughn *et al.*, 2013; Headlee *et al.*, 2014). Questo è possibile grazie alle sue caratteristiche tra le quali predominante è il possedere un'elevata superficie reattiva, paragonabile a quella dell'argilla, dovuta ad una estesa porosità interna del materiale e che spiega quindi la maggior ritenzione di acqua e nutrienti e l'adsorbimento di molecole organiche e inorganiche. La sua reazione alcalina, dovuta all'abbondanza di carbonati e anioni organici, lo rende idoneo per aumentare il pH delle torbe. Il biochar favorisce infine

la nutrizione delle piante non solo trattenendo i nutrienti sulle sue superfici reattive e quindi limitandone la lisciviazione (Brockhoff *et al.*, 2010; Sohi *et al.*, 2010; Beck *et al.*, 2011; Altland e Locke 2012), ma anche attraverso un diretto apporto di nutrienti. Quest'ultimo è tuttavia un effetto minore, a causa della relativa scarsità di nutrienti nella maggior parte delle biomasse che originano i biochar, a cui fanno eccezione materiali ricchi in azoto come i letami e i compost. Inoltre si è visto in recenti studi che il biochar è in grado di trattenere nutrienti come i nitrati, di migliorare l'utilizzo dell'azoto da parte delle piante, agendo direttamente sui processi biologici di ammonificazione e nitrificazione.

In un precedente lavoro (Bedussi *et al.*, 2015), che ha previsto l'utilizzo di una miscela biochar:torba in rapporto volumetrico 30:70, è stata dimostrata la capacità di un biochar da gassificazione di neutralizzare l'acidità della torba, il che permetterebbe di evitare l'aggiunta di correttivi minerali. Inoltre, è stato verificato un effetto del biochar sulle proprietà fisiche del substrato, che ha attenuato il suo grado di restringimento.

Il principale limite del biochar è che esso si presenta, nella maggior parte dei casi, con una granulometria molto fine e dunque polverosa. Questo inconveniente fa sì che il materiale risulti difficilmente manipolabile, polveroso e di difficile incorporazione ad altri materiali, specialmente se lo si intende usare in piccoli contenitori (Dumroese, 2011). Per questo motivo, si ritiene che il biochar in forma pellettata sia molto più facile da utilizzare e provochi meno inconvenienti, in assenza di polvere che può fuoriuscire dai vasi con l'eluato o diffondere nell'ambiente (Vaughn, 2013).

Scopo del presente studio è quello di valutare se la forma pellettata consenta di mantenere le proprietà positive del biochar (potere correttivo, riserva di nutrienti, effetto positivo sulla crescita delle piante in contenitore), impiegato come parziale sostituto della torba.

Materiali e metodi

Il biochar utilizzato proviene da un processo di pirogassificazione (1100-1200 °C) di residui di conifere, prodotto da AGT (Advanced Gasification Technology s. r. l., Cremona). La torba impiegata è una torba bionda di sfagno, con grado di decomposizione H3, di granulometria 5 mm e di provenienza baltica. Entrambi i materiali sono stati caratterizzati analiticamente per quanto riguarda: sostanza organica e ceneri (UNI EN 13039, 2011), pH,

conducibilità elettrica (UNI EN 13037, 2012; UNI EN 13038, 2012), porosità, ritenzione idrica, restringimento (UNI EN 13041, 2012), contenuto in nutrienti solubili con estrazione in acqua di 1:5 v/v (UNI EN 13652, 2001) e totali tramite mineralizzazione con HNO₃ in microonde (Zheljazkov and Warman 2002), determinati con spettrometro ICP-MS (Agilent Technologies, USA) (Tab. 1).

Tab. 1 - Principali caratteristiche chimiche del biochar e della torba impiegati nella prova
– *Main chemical parameters of biochar and peat*

	pH	EC	Ceneri	N		K	Ca		Mg			
				(NH ₄ +NO ₃)			H ₂ O sol	tot	H ₂ O sol	tot	H ₂ O sol	tot
				minerale	H ₂ O sol							
	dS/m	%	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	g/kg			
Biochar	10.5	0.41	5.06	35	1762	6.75	116	18.7	37	2.89		
Torba	4.3	0.05	1.51	47	0.65	0.22	3.77	2.77	1.30	0.72		

n.d. = non determinato

La prova sperimentale si è svolta in serra, e ha previsto l'utilizzo della miscela biochar/torba in rapporto volumetrico 20:80, per l'allevamento di *Ocimum basilicum* L. (basilico comune) in contenitore (durata 55 giorni). Sono stati preparati 7 vasi (1L) contenenti la miscela biochar/torba (tesi biochar), e 7 vasi (1L) contenenti la sola torba impiegata nella miscela, previamente calcinata con carbonato di calcio (2,3g/L) fino a raggiungere valori di pH intorno alla neutralità (tesi Controllo). Quattro vasi/substrato sono stati coltivati con basilico (3 piante/vaso), mentre i restanti sono stati incubati in assenza di copertura vegetale. In serra la temperatura è rimasta costante a 20-25°C di giorno e 18-20°C di notte; i vasi sono stati pesati ogni settimana e riportati al peso originale con acqua deionizzata al fine di mantenerli alla stessa umidità (pF 1.7). Allo scopo di valutare le interazioni del biochar con il fertilizzante, apportato in una sola somministrazione all'inizio della sperimentazione (1 g/L), sono stati utilizzati dei campionatori Rhizon per prelevare la soluzione circolante, una volta a settimana, per tutta la durata dell'esperimento in serra, figura 1.



Fig. 1 - Vasi con e senza pianta muniti di campionatori Rhizon durante l'incubazione in serra

- *Planted and non-planted pots with syringes connected to Rhizon samplers during greenhouse incubation*

Nella soluzione circolante sono stati determinati: pH, concentrazione di azoto ammoniacale e nitrico per via spettrofotometrica (ISO 2005, 1996), potassio e fosforo determinati con ICP-MS (Agilent Technologies, USA).

A due tempi di incubazione, dopo 7 e 34 giorni, è stato eseguito il biosaggio di germinazione con *Lepidium sativum* L. (crescita) su tutti i campioni estratti (UNI EN 16086-2, 2012). Al termine della prova in serra, sulle piante di basilico sono stati determinati i seguenti parametri: peso fresco e secco di steli e foglie, altezza e numero di internodi, contenuto di azoto totale, macro e meso nutrienti.

I risultati delle determinazioni analitiche e dei rilievi sulle piante sono medie di tre o quattro determinazioni. Le elaborazioni statistiche sono state effettuate utilizzando il programma SPSS 21.0; i dati sono stati sottoposti ad ANOVA univariata, e le differenze tra le medie sono state confrontate applicando il test b-Tukey. Nel caso di confronti tra due medie, è stato calcolato il t-Student ($p=0.05$).

Risultati e discussione

Come mostrato in tabella 1, il biochar ha reazione fortemente alcalina, elevata presenza di nutrienti tra i quali ben rappresentati sono potassio, magnesio e calcio; la quota di

elementi idrosolubili è risultata del 26% per il potassio, 0,6% per il calcio e del 1,3% per il magnesio. L'aggiunta di biochar alla torba ha comportato un innalzamento del pH superiore rispetto a quello osservato nella torba calcitata, una riduzione del restringimento e una leggera diminuzione del volume occupato dall'aria (Tab. 2).

Tab. 2 - Principali caratteristiche chimico, fisiche dei substrati impiegati nella prova di vegetazione

– *Chemical and physical parameters of biochar/peat and peat*

		Biochar/torba	Torba calcitata (controllo)
pH	H ₂ O	7.6	5.9
EC	dS/m	0.07	0.03
Densità apparente secca	kg/m ³	163.3	85.41
Porosità totale	% vol	89.6	94.5
Aria pF1	% vol	24.5	28.55
Acqua pF1	% vol	65.2	65.97
Aria pF1.5	% vol	38.3	44.07
Acqua pF1.5	% vol	51.3	50.45
Aria pF1.7	% vol	40.3	46.38
Acqua pF1.7	% vol	49.3	48.14
Grado di restringimento	% vol	22.7	28.4

Analizzando la soluzione circolante, si è osservato come l'incubazione abbia profondamente modificato le quantità e i rapporti fra azoto ammoniacale e azoto nitrico, con tempi e modalità diversi nelle due tesi. A differenza della torba calcitata il biochar ha infatti indotto una quasi completa rimozione dell'azoto dalla soluzione con un effetto rapido e che prosegue nel tempo (Tab. 3 e 4).

Tab. 3 - Andamento dell'azoto ammoniacale nella soluzione circolante delle tesi con e senza pianta (mg/L). – *Time course of ammonia in the pore water of not planted and planted pots*

		7 gg	13 gg	20 gg	26 gg	34 gg	41 gg	48 gg	55 gg
Con pianta	Biochar/torba	52 b	26 a	13 a	0.58 a	0.24 a	0.73 a	1.32 a	0.54 a
	Controllo	111 b	80 ab	102 ab	102 ab	101 ab	115 ab	93 ab	70 a
Senza pianta	Biochar/torba	39 b	11 a	1.20 a	0.68 a	0.42 a	0.47 a	0.55 b	0.57 a
	Controllo	76 ac	83 bc	114 c	111 bc	92 bc	90 bc	65 ab	37 a

Medie sulla riga seguite da lettere uguali non differiscono significativamente per p=0.05

Già dopo sette giorni di incubazione si osserva una forte riduzione della quota di azoto ammoniacale apportata con il fertilizzante (dal 66% al 70% dell'azoto ammoniacale apportato non si ritrova più in forma solubile nella torba calcitata, mentre in presenza di biochar la quota non ritrovata è pari al 82-86%). In assenza di piante, nella soluzione estratta dalla torba calcitata l'azoto nitrico aumenta nel corso della prova, fino a raggiungere valori lievemente superiori al valore iniziale dopo aggiunta di fertilizzante. Il biochar invece sottrae gradualmente l'azoto nitrico, fino a valori non determinabili analiticamente. Nella prova con pianta non si sono osservate differenze significative nel trend di nitrato della tesi con torba calcitata, mentre nella tesi con biochar si conferma quanto osservato in assenza di piante. L'andamento cumulativo delle due forme di azoto minerale conferma che la torba calcitata è in grado di ridurre la quota di azoto minerale già dopo 7 giorni, e non interagisce ulteriormente con l'azoto minerale durante il corso dell'esperimento. Il biochar, di contro, ha un effetto rapido, che si prolunga poi nel tempo e porta alla quasi totale rimozione dell'azoto dalla soluzione.

Tab. 4 - Andamento dell'azoto nitrico nella soluzione circolante delle tesi con e senza pianta (mg/L) – *Time course of nitrate in the pore water of not planted and planted pots*

		7 gg	13 gg	20 gg	26 gg	34 gg	41 gg	48 gg	55 gg
Con pianta	Biochar/torba	92 c	84 c	81 c	65 bc	21 ab	6.41 a	1.49 a	0.43 a
	Controllo	103 ns	100	117	125	120	121	107	97
Senza pianta	Biochar/torba	59 a	63 ab	69 ac	35 ac	26 bd	18 cd	7.52 d	3.55 d
	Controllo	92 a	103 ab	124 ac	123 ac	139 bd	151 cd	172 d	168 d

Medie sulla riga seguite da lettere uguali non differiscono significativamente per $p=0.05$

Esistono informazioni dettagliate in letteratura sull'alterazione, nel suolo, del ciclo dell'azoto dovuto all'utilizzo di biochar (Nelissen *et al.*, 2012; Clough *et al.*, 2013), attraverso meccanismi diretti ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorbimento, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ immobilizzazione) e meccanismi indiretti (stimolazione dell'attività microbica, effetti fisici sulla ritenzione idrica). In particolare, il potere di adsorbimento dell'azoto ammoniacale da parte del biochar è stato ampiamente riportato, con possibili meccanismi che coinvolgono non solo la capacità di scambio cationico, ma anche l'intrappolamento fisico nei pori. L'azoto ammoniacale adsorbito dal biochar è stato dimostrato essere disponibile per le piante (Taghizadeh-Toosi *et al.*, 2012).

Per contro, si è osservato un incremento dei livelli di potassio, nei primi tempi superiori alla quantità apportata con il fertilizzante indicato, (Tab. 5) ; come già riportato in altri studi dove si evidenzia la capacità di biochar vegetali di apportare potassio in soluzione (Chan and Xu, 2009).

Tab. 5 - Andamento del potassio nella soluzione circolante delle tesi con e senza pianta (mg/L)

– Time course of potassium in the pore waters of not planted and planted pots

		7 gg	13 gg	20 gg	26 gg	34 gg	41 gg	48 gg	55 gg
Con pianta	Biochar/torba	547 b	527 b	472 ab	475 ab	426 ab	430 ab	409 ab	374 a
	Controllo	199 ns	125	149	147	146	167	148	121
Senza pianta	Biochar/torba	503 b	512 b	500 b	439b	417 b	402 b	381 a	356 a
	Controllo	121 ns	114	169	164	154	174	191	167

Medie sulla riga seguite da lettere uguali non differiscono significativamente per $p=0.05$

La soluzione circolante prelevata dopo sette e trentaquattro giorni è stata sottoposta ad un test di germinazione con crescita, per valutare se durante l'incubazione potessero liberarsi dal biochar molecole organiche ad effetto stimolante o inibitorio lo sviluppo radicale; i risultati, riportati in Fig.2, mostrano come il biochar abbia indotto una maggiore crescita delle radichette non solo rispetto alla torba, ma anche al controllo (acqua), e quest'effetto è maggiore nelle soluzioni estratte dai vasi in assenza della pianta.

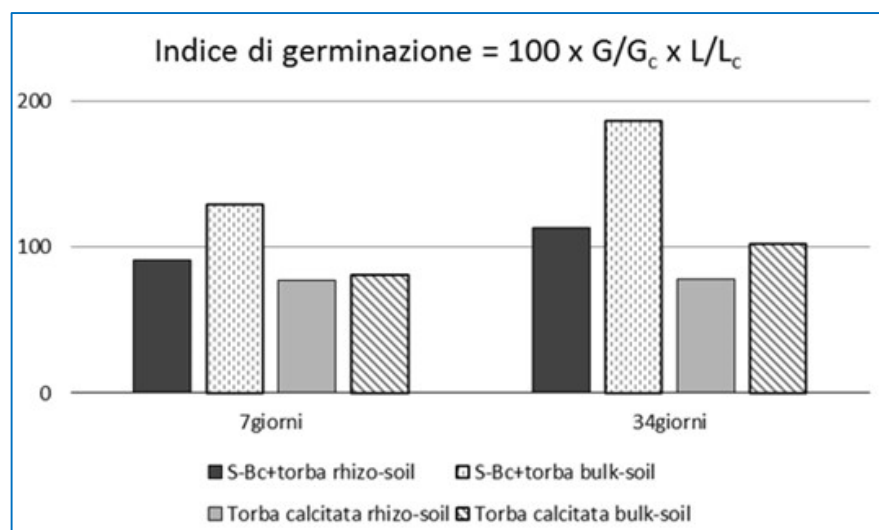


Fig. 2 – Risultati del test di germinazione al tempo 1 (7gg) e tempo 5 (34gg) espressi con l'indice di germinazione ($G = n.$ semi germinati campione, $G_c = n.$ semi germinati controllo, $L =$ lunghezza media radice campione, $L_c =$ lunghezza media radice controllo)
 – Germination test results at day7 and day 34 expressed germination indexes ($G =$ germinated seeds of the sample, $G_c =$ germinated seeds of the control, $L =$ root growth of the sample, $L_c =$ root growth of the control)

Al termine della prova di serra, la crescita delle piante di basilico è risultata statisticamente inferiore nelle tesi con biochar, che ha anche indotto una diversa composizione minerale di foglie e steli.

Dall'analisi della produzione (Tab. 6) è possibile notare che, se si confrontano i pesi freschi, la differenza tra le tesi sui due substrati utilizzati è consistente. Nelle tesi su torba calcitata il peso fresco risulta essere quasi il 70% in più rispetto alle tesi in Biochar/torba.

Tab. 6 - Peso fresco e secco delle piante ed altezza del basilico al termine della sperimentazione

– Fresh and dry matter of basil and total height

	Peso fresco g	Peso secco g	Altezza cm
Biochar/torba	9.1	0.71	12.3*
Torba calcitata	15	1	9,9

* differenze significative in colonna per $p < 0.05$ (t-Student)

Di fatto, all'apparenza le piantine coltivate su torba calcitata avevano un aspetto più sano e vigoroso rispetto a quelle coltivate in Biochar/torba, che al contrario avevano un aspetto clorotico. Di contro, quando le tesi sono state confrontate per sostanza secca, le

differenze si sono attenuate. È risultato infatti che le tesi coltivate su torba calcitata superassero quelle coltivate su Biochar/torba del 30% in più del peso secco, meno della metà rispetto al confronto con il peso fresco. Per questo motivo è lecito supporre che la differenza in peso fosse data principalmente dall'aumento di acqua nei tessuti epigei.

Come mostrato dalla figura 3a e 3b gli steli delle tesi coltivate su Biochar/torba sono risultati essere più lunghi di quelli coltivati su torba calcitata. Anche Vaughn *et al.* (2013) segnalano un simile effetto del biochar sulla crescita, in questo caso di pomodoro.

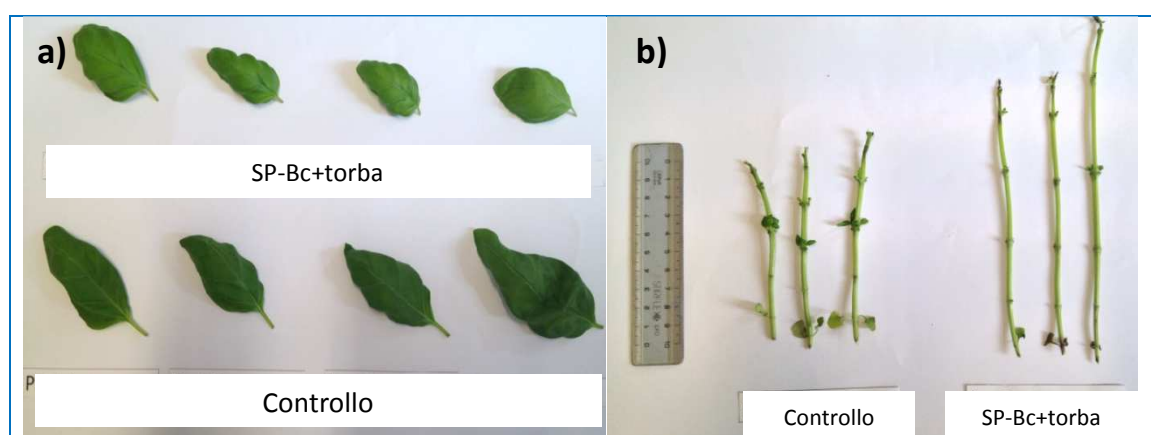


Fig. 3a - Foglia di basilico per ogni tesi - *Basil leaves for each thesis*

Fig. 3b - Steli di basilico per ogni tesi - *Basil stem for each thesis*

Il tenore in azoto rilevato nelle piantine di basilico cresciute su torba, comparabile con quanto riportato per piante di basilico allevate su terra, è risultato nettamente superiore a quello delle piante cresciute su Biochar/torba; lo stesso fenomeno si è verificato per quanto riguarda il fosforo. Contrariamente ad azoto e fosforo, il potassio nelle foglie e negli steli delle piante cresciute in presenza di biochar è risultato statisticamente superiore a quello delle piante cresciute in torba calcitata, a conferma del contributo del biochar al tenore di potassio nella soluzione circolante, figura 4.

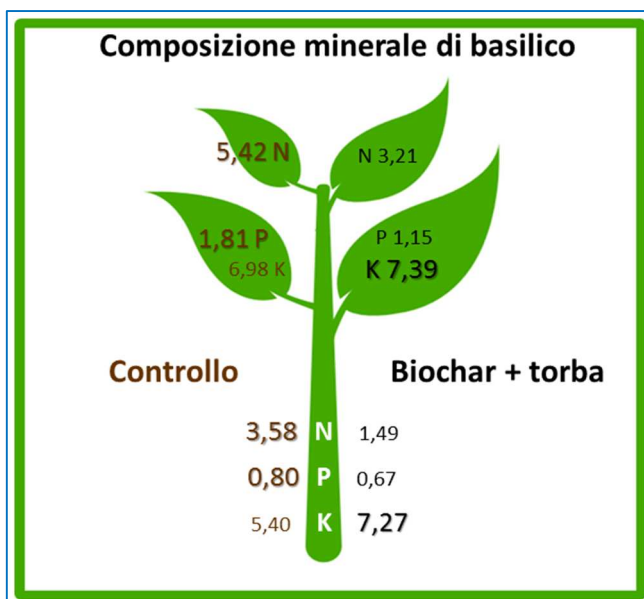


Fig. 4 - Contenuto in azoto, fosforo e potassio (% s.s.) in foglie e steli di basilico cresciuto su Controllo (a sinistra) e Biochar/torba (a destra) - Nitrogen content, phosphorus and potassium (% SS) in leaves and stems of basil grown on control (left) and Biochar/peat (right)

La maggior concentrazione di potassio negli steli suggerisce che il biochar rifornisce continuamente la soluzione circolante di potassio, assorbito e trasportato floematicamente fino ad accumularsi nelle foglie.

Conclusioni

Lo studio ha messo in luce come il biochar pellettato modifichi la composizione della soluzione circolante, interagendo con il fertilizzante e fornendo esso stesso elementi nutritivi. In particolare è emersa una forte influenza del biochar studiato sulla dinamica dell'azoto nella soluzione circolante: la temporanea sottrazione dalla soluzione potrebbe essere considerata come un effetto di lento rilascio, utile per cicli più lunghi di coltivazione, che necessita la conduzione di uno studio specifico per una idonea messa a punto dei dosaggi iniziali dei fertilizzanti. Altrettanto interessante risulta l'interazione tra potassio e biochar, poiché quest'ultimo è in grado di rifornire la soluzione circolante di potassio disponibile e consentire così una migliore nutrizione potassica delle piante ed un possibile risparmio di fertilizzante.

Bibliografia

ALTLAND J.E., LOCKE J.C. 2012. *Biochar affects macronutrient leaching from a soilless substrate*. Hort.Sci., 47:1136–1140

BECK D.A., JOHNSON G.R., SPOLEK G.A. 2011. *Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality*. Environ. Pollut., 159:2111–2118

BROCKHOFF S.R., CHRISTIANS N.E., KILLORN R.J et al. 2010. *Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turf grass root zones amended with biochar*. *Agron. J.*, 102:1627–1631

CHAN K.Y., XU Z. 2009. *Biochar: nutrient properties and their enhancement*. In: Lehmann J, Joseph S (eds) *Biochar for environmental management science and technology*. Edited Earthscan, (London): 67–84

CLOUGH T.J., CONDRON L.M., KAMMANN C., MÜLLER C. 2013. *A review of biochar and soil nitrogen dynamics*. *Agronomy*, 3:275–293.

DOI:10.3390/agronomy3020275

DUMROESE R.K., HEISKANEN J., ENGLUND K., TERVAHAUTA A. 2011. *Pelleted biochar: chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries*. *Biomass Bioenerg.*, 35:2018–2027.

DOI:10.1016/j.biombioe.2011.01.053

BEDUSSI F., ZACCHEO P., CRIPPA L., 2015, *Pattern of pore water nutrients in planted and non-planted soilless substrates as affected by the addition of biochars from wood gasification*. *Biology and fertility*, 51 (5): 625-635.

DOI 10.1007/s00374-015-1011-6

GRABER E.R., HAREL Y.M., KOLTON M., CYTRYN E., SILBER A., DAVID D.R., TSECHANSKY L., BORENSHTEIN M., ELAD Y. 2010. *Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media*. *Plant Soil*, 337:481–496. DOI:10.1007/s11104-010-0544-6

HEADLEE W.L., BREWER C.E., HALL R.B. 2014. *Biochar as a substitute for vermiculite in potting mix for hybrid poplar*. *Bioenergy Res.*, 7:120–131.

DOI:10.1007/s12155-013-9355-y

ISO 13395 (1996) Water quality -- determination of nitrite nitrogen, nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

ISO 11732 (2005) Water quality -- determination of ammonium nitrogen -- method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

LEHMANN J., 2007. *A handful of carbon*, Nature Publishing Group, Vol 447.

NELISSEN V., RÜTTING T., HUYGENS D., STAELENS J., RUYSSCHAERT G. et al 2012. *Maize biochars accelerate short-term soil nitrogen dynamics in a loamy sand soil*. *Soil Biol. Biochem.*, 55:20–22

SOHI S.P., KRULL E., LOPEZ-CAPEL E., BOL R., 2010. *A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil*, Advances in Agronomy, 105: 47-82. Elsevier international.

TAGHIZADEH-TOOSI A., CLOUGH T.J., SHERLOCK R.R., CONDRON L.M. 2012. *Biochar adsorbed ammonia is bioavailable*. Plant Soil, 350:57–69.

DOI:10.1007/s11104-011-0870-3

TIAN Y., SUN X., LI S., WANG H., WANG L., CAO J., ZHANG L. 2012. *Biochar made from green waste as peat substitute in growth media for Calathea rotundifolia cv Fasciata*. Sci. Hortic., 143:15–18. DOI:10.1016/j.scienta.2012.05.018

UNI EN 13037 (2012) Soil improvers and growing media. Determination of pH

UNI EN 13038 (2012) Soil improvers and growing media. Determination of electrical conductivity

UNI EN 13039 (2011) Soil improvers and growing media. Determination of organic matter content and ash

UNI EN 13041 (2012) Soil improvers and growing media. Determination of physical properties. Dry bulk density, air volume, water volume, shrinkage value and total pore space

UNI EN 13652 (2001) Soil improvers and growing media. Extraction of water soluble nutrients and elements

UNI EN 16086-2 (2012) Soil improvers and growing media. Determination of plant response - Part 2: Petri dish test using cress

VALAGUSSA M., POZZI A., 2011. *Il biochar: "black revolution". Uno stato dell'arte per comprendere potenzialità e criticità*. Regione Lombardia.

VAUGHN S.F., KENAR J.A., THOMPSON A.R., PETERSON S.C., 2013. *Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates*. Elsevier international.

ZHELJAZKOV V.D., WARMAN P.R., 2002. *Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts*. Compos. Sci. Util., 10:197–203. DOI:10.1080/1065657X.2002.10702081

ALLEGATO 3

Esperimento 3: “Effects of two nitrogen enriched biochars on barley grown on peat: preliminary observations”

F. Bedussi, P. Zaccheo and L. Crippa

Dip. Scienze Agrarie e Ambientali DISAA - University of Milan – Italy

Keywords: NH_4^+ , loading, incubation test, plant test, zeolite

Abstract

The ability of biochar to sorb ammonium is well known, with different mechanisms being postulated. In this study the possibility to use ammonium loaded biochars in growing media, in comparison to other sorbents like natural zeolites was exploited. A spruce biochar and a poplar biochar, obtained by high temperature pyro-gasification, and a natural zeolite (chabazite) were loaded with ammonium by soaking in 0.5M ammonium sulphate. An incubation test and a plant growth trial were performed on the ammonium-enriched materials added to a peat based growing media, compared with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The used peat was able to retain very fast the ammonium added with mineral fertiliser and with biochars. The loaded biochars do not act as slow release N carriers; nevertheless they promote plant nitrogen uptake. The used zeolite strongly retains ammonium throughout the experiment leaving an amount of soluble nitrogen lower than plant requirements.

Introduction

Biochar is the term adopted for charcoal used as soil amendment (Lehmann and Joseph, 2009). Nowadays the term also refers to char used for other purposes such as soil remediation, water filtration and use in soilless substrates (Cao and Harris, 2010; DeLuca, 2009; Zhang et al., 2010 and Gomez-Eyles et al., 2011).

Biochar properties are influenced by biomasses used as energy conversion feedstocks and by process parameters, mainly the highest heating temperature reached during the reaction and the presence of oxygen in the reaction atmosphere. The main biochar characteristics affected by feedstocks are recovered nitrogen, fixed carbon and mineral elements (Zhao et al., 2013).

The use of biochar for potted plants has been recently proposed as a partial substitute for peat, because of its suitable physical and chemical properties (Graber et al. 2010; Dumroese et al. 2011; Tian et al. 2012; Vaughn et al. 2013; Headlee et al. 2014). In a previous study (Bedussi et al., 2015) focused on peat-biochar mixtures one major effect of biochar deals with nutrient dynamics in pore water; in particular biochar can release and retain potassium and ammonium.

The potential role of biochars with respect to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ adsorptions was elucidated in a study by Yao et al. 2012 reporting that the adsorption capacity varied widely with feedstocks and pyrolysis temperature. Moreover Clough et al. (2013) found that biochar take up nitrogen via ion exchange, remove $\text{NO}_3^-\text{-N}$ via adsorption and also stimulate mineralization.

In this study we compare the performances of two biochars generated by gasification of hard- and soft-wood sources enriched with ammonium as slow-release nitrogen fertilisers in growing media. Nitrogen dynamics in pore water of peat after addition of loaded biochars and the effects on barley growth were investigated in incubation trials.

Materials and methods

Biochars and peat

Two biochars obtained by high temperature pyro-gasification (1,100-1,200°C) were provided by two companies: a soft-wood biochar from sprucewood (Spruce-B) by Agrindustria s.n.c. (Cuneo) and a hard-wood biochar from poplar (Poplar-B) by Advanced Gasification Technology s.r.l. (Cremona). They were free of contaminants such as stones, metal, rubber, plastic, pollutant compounds and other foreign bodies, being a direct product of forestry.

The following analytical properties of the 0-2 mm sieved biochars were determined: pH (EN 13037, 2012); electrical conductivity (EN 13038, 2012); ashes (EN 13039, 2011); total N (EN 13654-1, 2001). Microporosity (pores of 0.3-1.5 nm diameter) surface ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) was detected on crushed dried samples by gas adsorption measurement with CO_2 at 273 K using a Porosimeter NOVA2200e Quantachrome Surface Area and Pore Size Analyzer (Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA) (Adani et al., 2011).

Natural zeolite (mainly chabazite, 0-0.2 mm) was provided by Verdi SpA (Castelnovo di Sotto, RE).

Sphagnum white peat (0-10 mm sized, H3 decomposition degree) used as potting substrate was characterized by the following European Standard for Soil Improvers and Growing Media: EN 13037, 2012; EN 13038, 2012; EN 13041 (2012). For the incubation and plant growth test peat was limed with reagent grade CaCO_3 (2.7 g L^{-1}) to reach neutral pH (6.5).

Biochars Adsorption Capacity

Adsorption tests on spruce biochar and poplar biochar were performed to evaluate ammonium and nitrate adsorbing rates. Different levels (0, 10, 25, 100 mg/L) of ammonium and nitrate solutions (50 ml) were put in touch with 2g of biochars for 16 h (three replications). At the end of each test, the adsorbed ammonium and nitrate was calculated from the changes in the concentration of the solutions, detected by flow injection analysis and spectrometric detection (FossTecator, Denmark) (ISO 2005, 1996).

Loading with Ammonium

1g of biochars and of zeolite were loaded with ammonium by soaking in 20 ml of 0.5M ammonium sulphate for 6 days. After centrifugation (10 min 6000 rpm), the residues were dried and analyzed for total N and 2N KCl soluble ammonium.

Incubation and plant growth tests

The loaded materials were added to a peat based growing media and incubated in a thermostatic chamber (16-h light 25°C ; 8-h dark 20°C) maintaining moisture at pF1.7 throughout the experiment (20 dd long).

Sixteen 0.5L pots (\varnothing 8.5 cm, 12.5 cm depth, without drainage holes) were filled with the limed peat added with the ammonium enriched materials (in doses equivalent to 40 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/pot}$: 1.09 g, 1.16 g, 1.28 g of spruce biochar, poplar biochar and zeolite, respectively) and with ammonium sulphate (control). All substrates were initially fertilized with P, K, and meso and microelements. Pots were watered daily with deionized water to restore substrate mass, if needed.

In the incubation experiment (8 pots), pore water samples of about 10 mL were collected from all the pots at days 3, 7, 10, 14, 17 and 20 of incubation using removable syringes connected via a luer lock system to Rhizon samplers (\varnothing 2.5 mm) (Eijkelkamp Agrisearch

Equipment, The Netherlands) inserted at a depth of 5 cm from the surface of the pots (Fig.1a). The samples were filtered (0.45 μm). Soluble $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ were detected by flow injection analysis and spectrometric detection (ISO 2005, 1996).

In the plant growth test (8 pots) 2 days old seedlings of barley (*Hordeum vulgare* L.) were transplanted (six seedlings/pot). Barley plants were harvested after 20 days growth, when the seedlings transplanted in limed peat were about 20 cm height (Fig. 1b).

Aerial parts of plants were cut, dried and fresh and oven dried (105 °C) weighted and the total N content was determined with Kjeldahl method EN 13654-1 (2001).

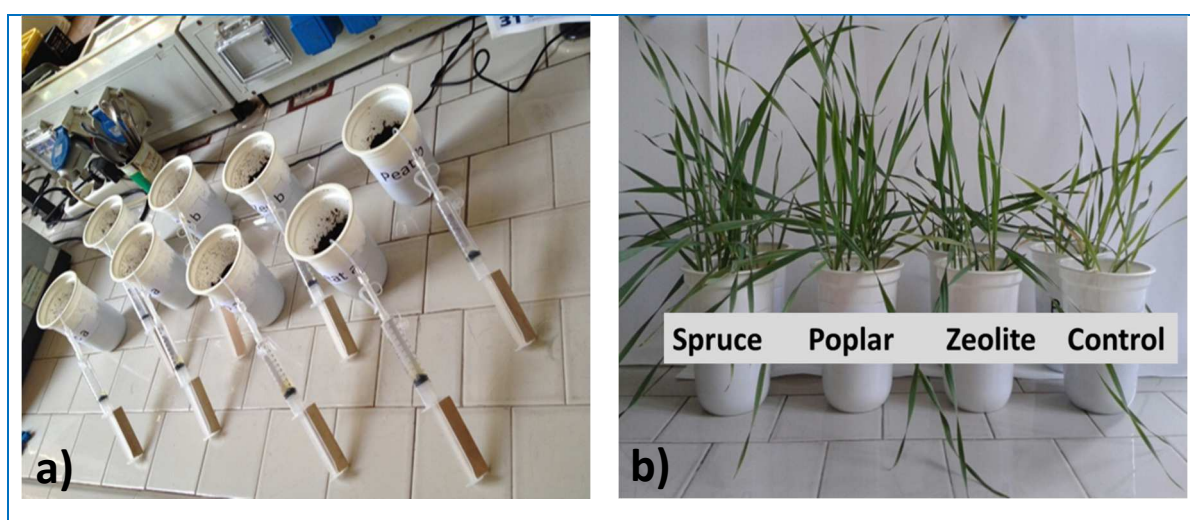


Fig. 1 - Experimental trials. a) incubation test; b) plant growth test

Statistical analysis

Data of the analytical properties of biochars and limed peat were expressed as mean \pm standard deviation of three measurements.

One-way ANOVA was used to analyze differences among the plants for chemical characteristics at the end of the experiment. If a significant F-test was obtained the Tukey b test at the 0.05 significance level was used.

All statistical analyses were performed using the IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0. Armonk, NY: IBM Corp.

Results & Discussion

Data reported in Table 1 show that both biochars were highly alkaline, especially spruce biochar, with low ashes content and moderate salinities. They differ in total nitrogen, being higher in poplar biochar than in spruce biochar. According to wood feedstocks and

high temperatures reached in process, great surface areas of micropores were observed in both biochars, especially in poplar biochar.

Tab. 1 - Chemical and physical properties of biochars

Biochars	pH	EC dS m ⁻¹	Ashes g kg ⁻¹	TNK g kg ⁻¹	Microporosity (0.3-1.5 nm) m ² g ⁻¹
Spruce-B	11.1±0.1	0.32±0	70±1	1.91±0.1	380±0.23
Poplar-B	9.7±0.1	0.23±0	211±0.4	7.45±0.2	477±0.04

The Sphagnum peat showed acceptable air and water capacity and a medium degree of shrinkage (Table 2).

Tab. 2 - Chemical and physical properties of Sphagnum white peat

	pH	EC (dS m ⁻¹)	Total porosity (% vol)	Air volume		Water volume		Shrinkage degree (% vol)
				pF 1 (% vol)	pF 1.7 (% vol)	pF 1 (% vol)	pF 1.7 (% vol)	
Peat	4.3±0.0	0.03±0.0	95.6	24.6±2	52.3±2	70.9±2	43.3±2	21±1.2

As shown in Fig. 2, both biochars were able to retain ammonium, in amounts directly related with the solution concentrations.

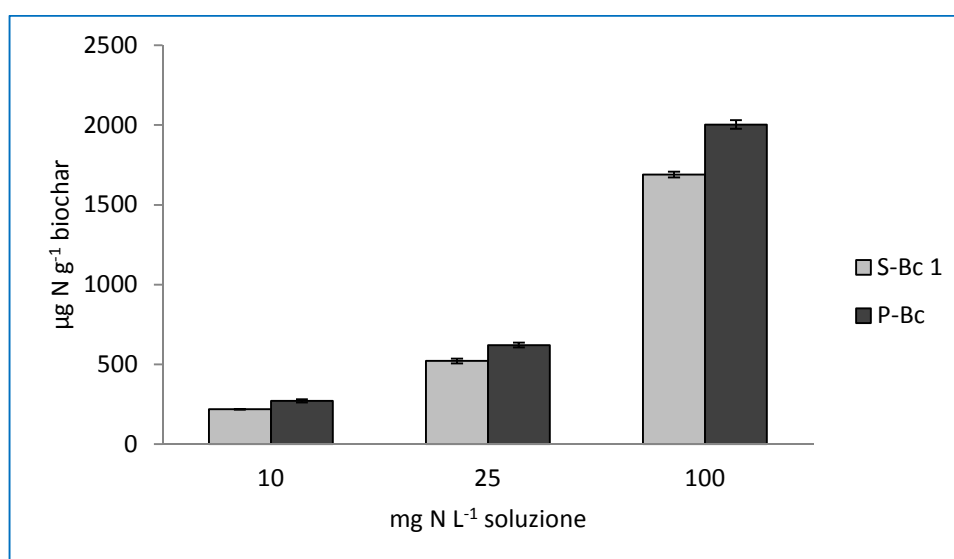


Fig. 2 - NH₄⁺-N adsorbed by biochars

Bars represent the standard deviation of the means

Poplar-B restrained more ammonium than spruce-B, presumably for the greater area of micro-cavities. Differently, small amounts of nitrate were retained by both biochars (Fig. 3).

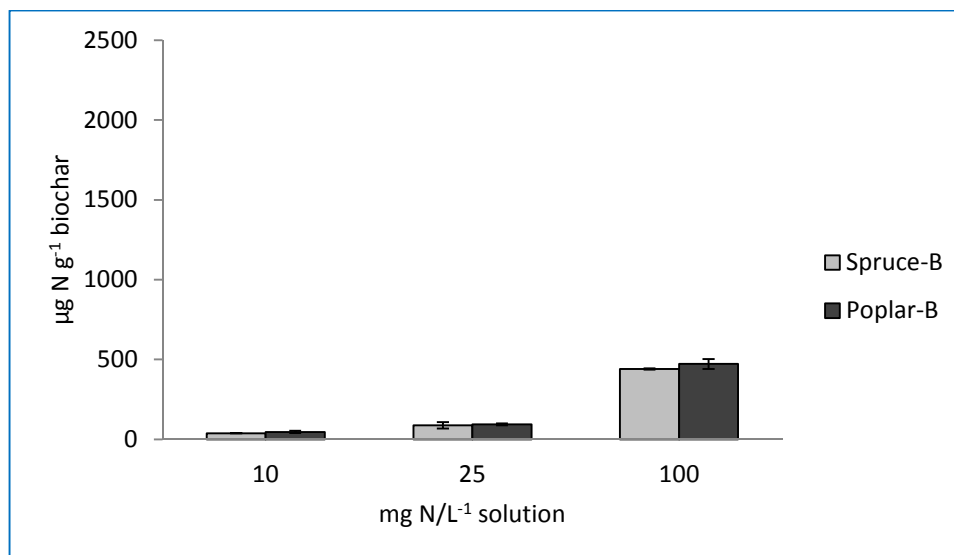


Fig. 3 - NH₃⁻-N adsorbed by biochars

Bars represent the standard deviation of the means

Loading resulted in final total nitrogen content of the materials ranging from 3 to 5% that in zeolite and poplar biochar was entirely extracted by KCl and in a lesser extent (70% of total N) in spruce biochar.

During incubation of loaded materials in peat, a different behavior of soluble ammonium was observed in the zeolite added substrate and in the other treatments (Fig. 4).

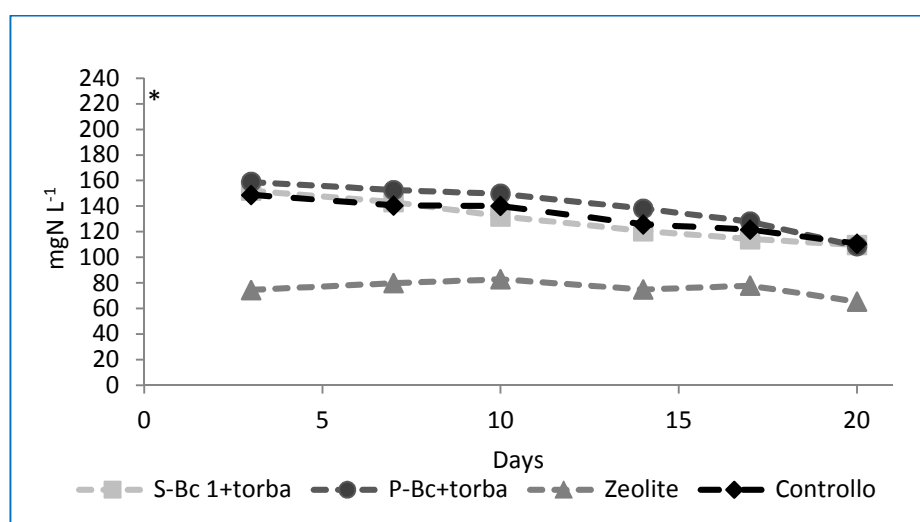


Fig. 4 - Pore water NH₄⁺-N concentrations in the incubation test

* calculated ammonium concentration at the beginning of the experiment

Zeolite maintain ammonium content in the pore water at values around 70 mg N/L (30% of the added nitrogen) throughout the experiment; biochars and mineral fertilizer induced higher concentrations of ammonium in the pore solutions (around 70% of the added nitrogen), slowly decreasing during the incubation time. From these data a high capacity of the used peat itself to retain ammonium was highlighted. The biological oxidation of ammonium seemed negligible in all the thesis (values below 2 mg/L)

In the plant growth test the dry biomass of barley resulted unaffected by the addition of biochars as fertilizers in respect to inorganic fertilizer, while a statistically significant decrease of barley yield was shown in zeolite added substrate. (Fig. 5).

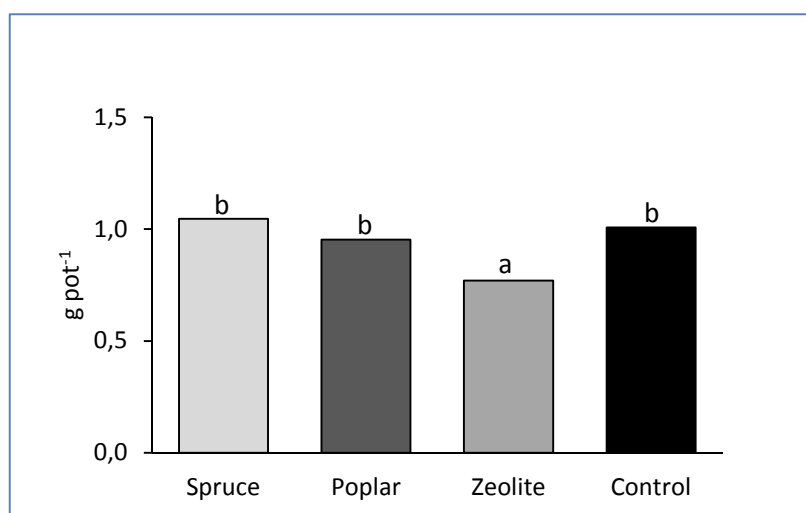


Fig. 5 - Barley aerial biomass (DW) after 20 days growth

Means within a column followed by the same letter are not significantly different (Tukey b test at $p \leq 0.05$)

Biochars induced a greater nitrogen total uptake by barley than inorganic fertilizer and zeolite. (Fig.6)

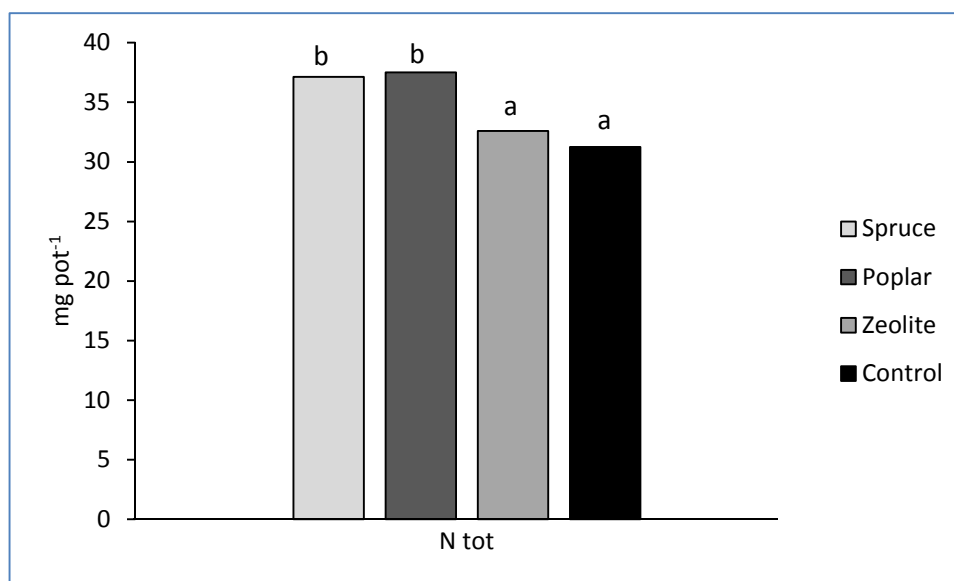


Fig. 6 - N uptaken by plant after 20 days growth test

Means within a column followed by the same letter are not significantly different (Tukey b test at $p \leq 0.05$)

Our results highlight the key role of the used peat in driving the dynamic of mineral nitrogen in pore water, being able to retain very fast the ammonium added with mineral fertiliser and with biochars. The loaded biochars do not act as slow release N carriers; nevertheless they promote plant nitrogen uptake. The used zeolite strongly retains ammonium throughout the experiment leaving an amount of soluble nitrogen lower than plant requirements.

Literature cited

Adani, F., Papa G., Schievano, A., Cardinale, G., D'Imporzano, G., Tambone, F. (2011) Nanoscale structure of the cell wall protecting cellulose from enzyme attack. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1107-1113.

Bedussi, F., Zaccheo, P., Crippa, L. (2015) Pattern of pore water nutrients in planted and non-planted soilless substrates as affected by the addition of biochars from wood gasification. *Biology and fertility*, 51 (5) 625-635. DOI 10.1007/s00374-015-1011-6

Cao, X.D., Harris, W. (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technol* 101, 5222–5228

Clough, T.J., Condon, L.M., Kammann, C. and Müller, C. (2013) A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics. *Agronomy* 3, 275-293. DOI:10.3390/agronomy3020275

DeLuca, T.H., MacKenzie, D.M., Gundale, M.J. (2009) Biochar effects on soil nutrient transformations. In: Lehmann J, Joseph S (Eds) Biochar for environmental management - science and technology. Edited Earthscan, London, p. 251-270

Dumroese, R.K., Heiskanen, J., Englund, K., Tervahauta, A. (2011) Pelleted biochar: chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries. *Biomass Bioenergy* 35, 2018–2027. DOI:10.1016/j.biombioe.2011.01.053

EN 13037 (2012) Soil improvers and growing media — Determination of pH

EN 13038 (2012) Soil improvers and growing media - Determination of electrical conductivity

EN 13039 (2011) Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash

EN 13041 (2012) Soil improvers and growing media - Determination of physical properties - Dry bulk density, air volume, water volume, shrinkage value and total pore space

EN 13654-1 (2001) Soil improvers and growing media. Determination of nitrogen. Modified Kjeldahl method

Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., Hodson, M.E. (2011) Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environ Pollut* 159, 616–622

Graber, E.R., Harel, Y.M., Kolton, M., Cytryn, E., Silber, A., David, D.R., Tsechansky, L., Borenshtein, M., Elad, Y. (2010) Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant Soil* 337, 481–496. DOI:10.1007/s11104-010-0544-6

Headlee, W.L., Brewer, C.E., Hall, R.B. (2014) Biochar as a substitute for vermiculite in potting mix for hybrid poplar. *Bioenerg Res* 7, 120–131. DOI 10.1007/s12155-013-9355-y

ISO 13395 (1996) Water quality - Determination of nitrite nitrogen, nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

ISO 11732 (2005) Water quality - Determination of ammonium nitrogen - Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

Lehmann, J., Joseph, S. (Eds) (2009) Biochar for environmental management: an introduction. In: Lehmann J and Joseph S (eds) Biochar for environmental management - science and technology. Edited Earthscan, London, p. 1-12

Tian, Y., Sun, X., Li, S., Wang, H., Wang, L., Cao, J., Zhang, L. (2012) Biochar made from green waste as peat substitute in growth media for *Calathea rotundifolia* cv Fasciata. *Sci Hort* 143, 15–18. DOI:10.1016/j.scienta.2012.05.018

Vaughn, S.F., Kenara, J.A., Thompsona, A.R., Petersonb, S.C. (2013) Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Ind Crop Pro* 51, 437–443. DOI:10.1016/j.indcrop.2013.10.010

Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.R. (2012) Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89, 1467–1471.

Zhang, H., Lin, K., Wang, H., Gan, J. (2010) Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. *Environ Pollut* 158, 2821–2825

Zhao, I., Cao, X., Masek, O., Zimmerman, A. (2013) Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock source and production temperatures. *J Hazard Mater* 256–257, 1–9. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.04.015

ALLEGATO 4

Esperimento 4: Coltivazione di *Cyclamen persicum* Mill.

Poiché la prova di coltivazione si è svolta, per motivi organizzativi legati alla disponibilità dell'azienda florovivaistica che ha ospitato la sperimentazione, nell'ultimo periodo del dottorato, i risultati ottenuti non sono ancora oggetto di una pubblicazione e vengono riportati nel seguente report.

Prova di valutazione di due biochar in substrati per la coltivazione di ciclamino

La sperimentazione ha voluto saggiare l'efficacia di due biochar aggiunti ad un substrato di coltivazione professionale, idoneo per la coltivazione di ciclamino, impiegandoli come completi sostituti del correttivo e parziali sostituti del componente inorganico (perlite). Nel corso della prova, svolta presso una serra commerciale, è stato monitorato il contenuto in nutrienti della soluzione circolante nei primi tempi di crescita, l'accrescimento delle piante e il loro tenore in nutrienti e, al termine della prova, i principali parametri merceologici che descrivono la qualità del prodotto commerciale (compattezza del cespo, altezza dello stelo florale, numero di fiori ecc.), nonché la composizione fogliare e dei fiori in azoto, fosforo e potassio.

Materiali e metodi

Per ogni tipologia di miscela sono stati preparati 27 vasi riempiti con 1.2 L di substrato ciascuno, addizionati con una soluzione di fertilizzante idrosolubile (1g/L substrato, titolo in N:P₂O₅:K₂O di 14:16:18 + meso e microelementi).

In tabella 1 sono riportate le composizioni delle tre miscele studiate; la dose di correttivo minerale aggiunta al controllo è stata di 0.8 g/L di CaCO₃, come nella miscela professionale utilizzata in serra. Il quantitativo dei due biochar necessario a correggere il pH della miscela entro valori tra 5.5-6.5 considerati ottimali per la crescita del ciclamino è stato determinato in una prova preliminare di incubazione con diversi dosaggi di biochar. Nelle tesi con biochar si è scelto di correggere il pH in misura minore rispetto al controllo in considerazione dell'effetto "long lasting" dei materiali riscontrato nelle precedenti sperimentazioni. In generale la quantità di correttivi impiegati è risultata inferiore rispetto a quella usata in precedenza perché il blend di torbe presenta un grado di reazione superiore a quella della torba bionda di sfagno.

Tab. 1 - Composizione (% di volume) delle miscele e pH iniziale

Materiali		P-Bc+torba	S-Bc2+torba	Controllo
Torba baltica 20-30	%	25	25	25
Torba baltica 10-20	%	25	25	25
Torba nera tedesca	%	10	10	10
Torba irlandese	%	30	30	30
Perlite 2-6	%	1.5	7.5	10
Biochar pioppo	%	8.5	-	-
Biochar conifera 2	%	-	2.5	-
pH _{H₂O} iniziale		5.6±0.0	5.9±0.2	6.2±0.0

Nei vasi sono state trapiantate le piantine (4-6 foglie) di ciclamino (*Cyclamen persicum* Mill. 'Halios') e tutti i vasi sono stati disposti in maniera randomizzata su un bancone all'interno della serra, interamente destinata alla coltivazione di ciclamino (figura 1).

**Fig. 1** - Disposizione dei vasi sul bancale

Sei vasi per ciascuna miscela sono stati muniti di campionatori Rhizon con diametro 2.5 mm (Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Olanda), per prelevare la soluzione circolante (figura 2).

La prova in serra è durata 155 giorni, nella prima settimana le piante non hanno ricevuto altra concimazione se non quella iniziale, dopodiché il piano di concimazione è stato quello adottato in tutta la serra.

A 5, 14 e 25 giorni di crescita sono stati effettuati prelievi della soluzione tramite i campionatori Rhizon, la soluzione campionata è stata congelata e al termine dei prelievi i campioni sono stati analizzati per il contenuto di azoto sia in forma ammoniacale che nitrica e per il contenuto di K, P, Mg, Ca.

Al giorno 57 ed al giorno 89 sono state campionate ed analizzate tre piante per ciascun trattamento. Al termine della prova sulle piante rimaste sono stati determinati gli indici di qualità commerciale e, su campioni medi di foglie e di fiori, sono state effettuate le determinazioni analitiche.

Il substrato al termine della prova è stato separato dalla massa radicale, e analizzato per pH e conducibilità elettrica.



Fig. 2 - Vasi muniti di campionatore Rhizon per prelevare la soluzione circolante

Analisi di laboratorio

Le piante campionate nel corso della prova sono state analizzate misurando il peso fresco e secco della parte epigea. Le foglie e, per l'ultimo prelievo, anche i fiori sono stati analizzati per il contenuto totale di N, P, K, Ca e Mg. Il tenore di N totale nelle foglie e nei fiori è stato determinato in accordo con il metodo UNI EN 13654-1 (2001), mentre i restanti elementi sono stati determinati tramite spettrometro di massa ICP-MS (Agilent Technologies, USA), previa digestione con HNO₃ in microonde (Zheljazkov e Warman 2002). Sulla soluzione circolante filtrata a 0.45 µm, sono state determinate le concentrazioni di azoto ammoniacale e nitrico, per via colorimetrica utilizzando un analizzatore automatico Fiastar 5000 Foss Tecator (ISO 2005, 1996), e le concentrazioni di K, P, Mg e Ca tramite spettrometro di massa ICP-MS (Agilent Technologies, USA).

Al termine della prova 13 vasi per ogni trattamento (residui dei 27 iniziali dopo i prelievi e alcune morie di piante intercorse per le anomale elevate temperature raggiunte nel corso della prova) sono stati portati in laboratorio e di ciascuna pianta è stata misurata l'altezza totale, l'altezza e il diametro del cespo fogliare, il numero e il peso fresco e secco di fiori e di foglie, il diametro e il peso del tubero e della massa radicale separabile dal substrato (radici più grossolane) (figura 3).



Fig. 3 - Esempio di scomposizione di una pianta di ciclamino in laboratorio

Analisi statistica

I risultati delle determinazioni analitiche e dei rilievi sulle piante sono medie di tre o più determinazioni. I risultati relativi alle misurazioni condotte sulle piante sono stati analizzati tramite ANOVA e i dati relativi alla composizione della soluzione circolante sono stati elaborati statisticamente tramite ANOVA per misure ripetute. Le differenze sono state confrontate applicando il test LSD ($p=0.05$).

Tutta l'analisi statistica è stata effettuata utilizzando IBM SPSS Statistics per Windows, versione 22.0, Armonk, NY: IBM Corp.

Risultati

Effetto dei biochar sulla composizione della soluzione circolante

Dai vasi selezionati è stata prelevata la soluzione circolante a 5, 14 e 25 giorni dopo l'inizio della prova. La concentrazione della soluzione è influenzata sia dal fertilizzante aggiunto all'inizio della prova, sia dalla ferti-irrigazione effettuata settimanalmente per aspersione su tutti vasi impiegando un concime idrosolubile (6:18:36 - N:P₂O₅:K₂O), in dose da 0.6-1 g/L di acqua.

Per quanto riguarda il contenuto di azoto ammoniacale e nitrico nella soluzione circolante (tabella 2) l'analisi statistica non ha evidenziato interazione significativa tra miscela e tempo, e quindi la figura 4 riporta l'azoto minerale nelle tre diverse miscele. Si nota come entrambi i biochar inducano una riduzione statisticamente significativa della concentrazione di azoto ammoniacale e nitrico nelle soluzioni circolanti rispetto al controllo. Ciò conferma quanto osservato nelle precedenti sperimentazioni, circa il potere immobilizzante dei biochar nei confronti dell'ammonio che può avere ridotto anche la quota di azoto derivante dalla ossidazione biologica dell'azoto.

Tab. 2 - Contenuto di NH₄⁺-N e NO₃⁻-N nella soluzione circolante

	NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹ substrato			NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹ substrato		
	t1 5gg	t2 14gg	t3 25gg	t1 5gg	t2 14gg	t3 25gg
P-Bc+torba	32.8±8	30.6±9	23.9±7	30.7±4	42.2±4	39.6±5
S-Bc2+torba	34.7±2	33.5±4	19.9±3	35.8±6	43.6±5	32.5±4
Controllo	42.6±4	43.2±6	22.6±3	48.9±6	54.3±9	40.8±11

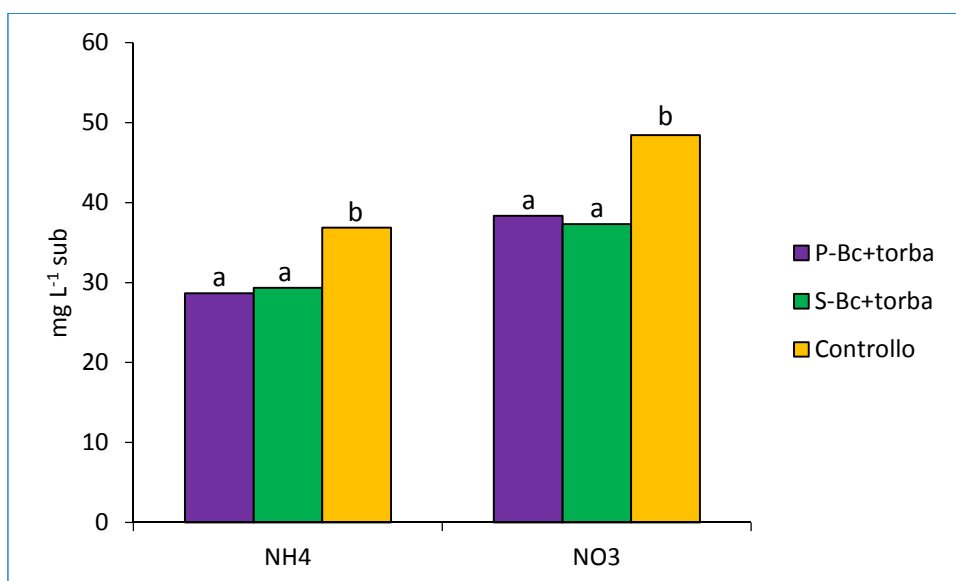


Fig. 4 - Rappresentazione grafica della concentrazione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{NO}_3^-\text{-N}$ nella soluzione circolante dei tre trattamenti

Barre con lettere uguali non differiscono significativamente per $p=0.05$

I valori di concentrazione di K, P, Ca e Mg nella soluzione sono riportati in tabella 3 e 4. Per quanto riguarda fosforo e magnesio non è stato evidenziato effetto statisticamente significativo né dei fattori (tempo e miscela), né della loro interazione; al contrario per potassio e calcio è risultato significativo l'effetto dei fattori tempo e miscela (figura 5).

Tab. 3 - Contenuto di K e P nella soluzione circolante

	K mg L ⁻¹ sub			P mg L ⁻¹ sub		
	t1 5gg	t2 14gg	t3 25gg	t1 5gg	t2 14gg	t3 25gg
P-Bc+torba	101±29	119±22	80.2±17	72.6±19	87.4±20	52.5±9.8
S-Bc2+torba	121±12	146±13	78.8±12	56.0±5	70.3±7	41.2±9.6
Controllo	69±8	74±8	37.5±11	72.4±13	93.5±29	36.3±9.9

Tab. 4 - Contenuto di Ca e Mg nella soluzione circolante

	Ca mg L ⁻¹ sub			Mg mg L ⁻¹ sub		
	t1 5gg	t2 14gg	t3 25gg	t1 5gg	t2 14gg	t3 25gg
P-Bc+torba	34.4±7	32.9±10	24.7±12	19.6±4	18.6±6	12.6±7
S-Bc2+torba	33.0±5	30.9±4	14.9±4	17.8±3	17.3±2	7.5±3
Controllo	65.9±13	55.0±8	27.9±9	22.3±9	25.8±15	13.5±14

Partendo tutte le miscele con un medesimo quantitativo di potassio apportato con la concimazione di base e la ferti-irrigazione, dalle analisi della soluzione circolante si nota come il contenuto di potassio solubile risulti nettamente maggiore nelle miscele

contenenti biochar rispetto ai vasi del controllo, con una cessione più marcata nel caso di S-Bc2. Opposto trend si osserva per il calcio che risulta maggiormente presente nella soluzione circolante del controllo a seguito della solubilizzazione del correttivo minerale.

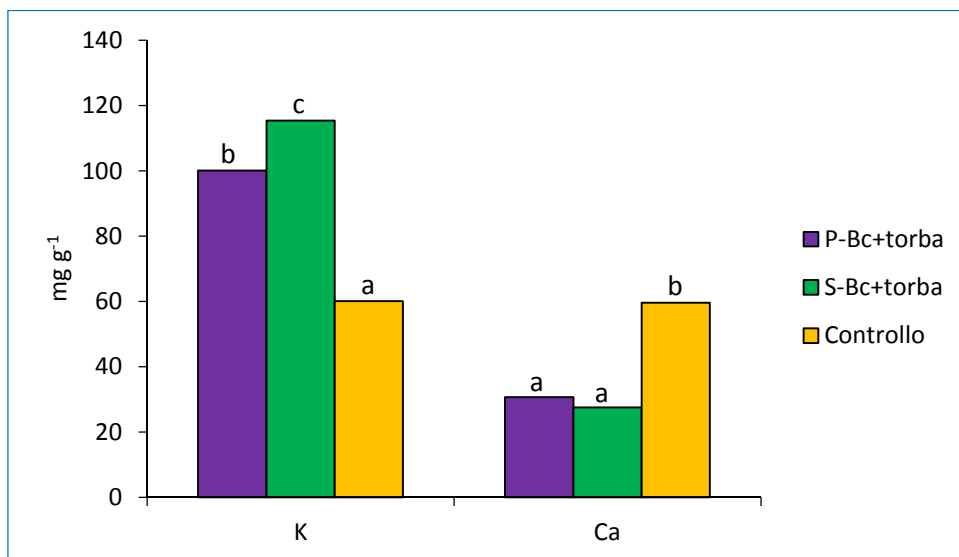


Fig. 5 - Rappresentazione grafica della concentrazione di K e Ca nella soluzione circolante dei tre trattamenti

Barre con lettere uguali non differiscono significativamente per $p=0.05$

Nel terzo ed ultimo prelievo la concentrazione di tutti i nutrienti risulta fortemente diminuita in tutte le tesi a causa della maggior richiesta da parte delle piante.

Effetto dei biochar sulla crescita delle piante

In tabella 5 sono riportati i dati relativi all'accrescimento fogliare delle piante, misurato in due tempi intermedi. L'analisi statistica non ha evidenziato differenze dovute alle miscele ma solo un ovvio effetto del tempo.

Tab. 5 - Rilievi su piante campione di ciclamino a 57 e 89 giorni dal trapianto

	57 giorni		89gg	
	foglie pf (g/pianta)	foglie ps (g/pianta)	foglie pf (g/pianta)	foglie ps (g/pianta)
P-Bc+torba	22.3±3.3	1.94±0.23	48.8±1	4.81±1.3
S-Bc2+torba	25.1±4.7	2.08±0.26	42.6±9	3.88±0.8
Controllo	25.2±4.1	2.18±0.29	41.6±8	3.93±0.6

Al contrario al termine della sperimentazione (155 giorni) diversi parametri morfologici sono stati influenzati dalla presenza di biochar, come mostrato in tabella 6 e 7. In

particolare Il biochar S-Bc2 ha indotto una maggiore altezza del cespo di foglie, entrambi i biochar producono una fioritura numericamente più ridotta (minor numero di fiori aperti) e, per il biochar P-Bc, anche di minor massa. Quest'ultimo materiale ha anche influenzato la i biomassa ipogea, che è risultata statisticamente inferiore a quella rilevata nelle altre due miscele.

Tab. 6 - Crescita di ciclamino al termine della prova - parte epigea

	Altezza totale	Altezza cespo	Rapporto altezza	Diametro	N. foglie	Foglie		N. fiori		Fiori	
	cm	cm		cm		pf (g)	ps (g)			pf (g)	ps (g)
P-Bc+torba	23.1 ns	12.7 a	1.75 b	28.9 ns	70.46 ns	182 ns	16.1 ns	4.22 a	47.7 a	3.42 a	
S-Bc2+torba	22.3	14.4 b	1.51 a	29.1	71.36	200	17.6	4.22 a	60.8 b	4.35 ab	
Controllo	22.3	12.8 a	1.78 b	29.5	64.38	189	17.4	7.78 b	64.9 b	5.04 b	

Medie sulla colonna seguite da lettere uguali non differiscono significativamente (LSD per p=0.05)

Tab. 7 - Crescita di ciclamino al termine della prova - parte ipogea (g peso fresco/pianta)

	Radici grossolane	Tubero	Biomassa ipogea tot
	g	g	g
P-Bc+torba	4.74 a	6.94 ns	11.7 a
S-Bc2+torba	5.29 ab	6.84	12.1 ab
Controllo	6.92 b	8.14	14.8 b

Medie sulla colonna seguite da lettere uguali non differiscono significativamente (LSD per p=0.05)

Il contenuto di macro e meso nutrienti (N, K, Ca e Mg) determinati nei prelievi intermedi è riportato nelle tabelle 8 e 9.

Tab. 8 - Contenuto di N e K nelle foglie del ciclamino dopo 57 e 89 giorni

	N _{tot} mg g ⁻¹		K mg g ⁻¹	
	57gg	89gg	57gg	89gg
P-Bc+t	30.1±1.2	33.1±2.8	52.3±3.4	52.2±3.2
S-Bc2+t	32.2±3.3	34.1±3.1	64.5±7.7	54.2±5.5
Controllo	32.5±2.2	30.1±1.9	55.9±1.0	40.7±7.0

Tab. 9 - Contenuto di Ca e Mg nelle foglie del ciclamino dopo 57 e 89 di crescita

	Ca mg g ⁻¹		Mg mg g ⁻¹	
	57gg	89gg	57gg	89gg
P-Bc+torba	11.5±1.9	10.4±0.2	3.5±1.0	4.2±0.3
S-Bc2+torba	11.6±4.5	9.7±2.2	3.7±0.8	4.4±0.6
Controllo	11.4±0.8	12±0.6	4.4±0.4	3.4±0.7

Dall'analisi statistica emerge che le concentrazioni di tutti i nutrienti esaminati non sono state influenzate dallo stadio di crescita né dalla miscela sulla quale le piante si sono sviluppate.

In tabella 10 sono riportati i valori dei nutrienti rilevati nelle foglie di ciclamino al termine della sperimentazione.

Se si osserva il contenuto dei macro e meso-nutrienti nelle foglie al termine della prova, si nota come il potassio e l'azoto, continuino ad essere i due nutrienti predominanti nella composizione e come il primo sia maggiore nelle piante cresciute con biochar rispetto al controllo.

Tab. 10 - Contenuto di meso e macro-elementi nelle foglie a fine prova (mg g⁻¹ ss)

	N	K	P tot	Ca	Mg
	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹
P-Bc+torba	30.8±0.1	27±0.4	1.9±0.2	4.6±0.2	2.8±0
S-Bc2+torba	30.3±0.5	28±1.3	2.1±0.1	5.1±0.1	2.7±0
Controllo	30.4±0.3	21±0.6	2.1±0.1	2.4±0.1	2.0±0

Dall'analisi statistica fatta, risulta che i nutrienti eccetto l'azoto ed il fosforo, sono influenzati dalle diverse miscele sulle quali sono cresciute le piante.

Si nota innanzitutto che le piante dell'ultimo prelievo presentano a livello fogliare una concentrazione dei nutrienti inferiore, rispetto a quella dei campioni intermedi, in conseguenza dell'incremento dei composti strutturali. Tuttavia la presenza di biochar garantisce una migliore nutrizione di potassio, calcio e magnesio nelle piante che mostrano contenuti superiori rispetto a quelle del controllo: mediamente K +25%, Mg +30% e Ca +50%. Quest'ultimo è maggiormente presente nelle piante cresciute nella miscela contenente S-Bc2.

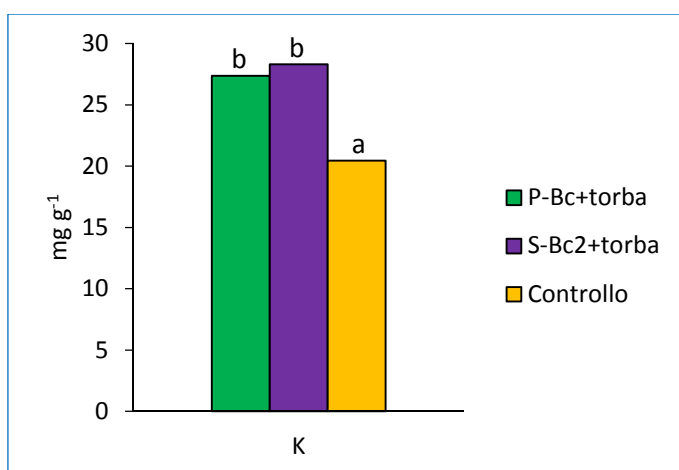


Fig. 6 - Contenuto di potassio nelle foglie a fine prova

Barre con lettere uguali non differiscono significativamente $p=0.05$

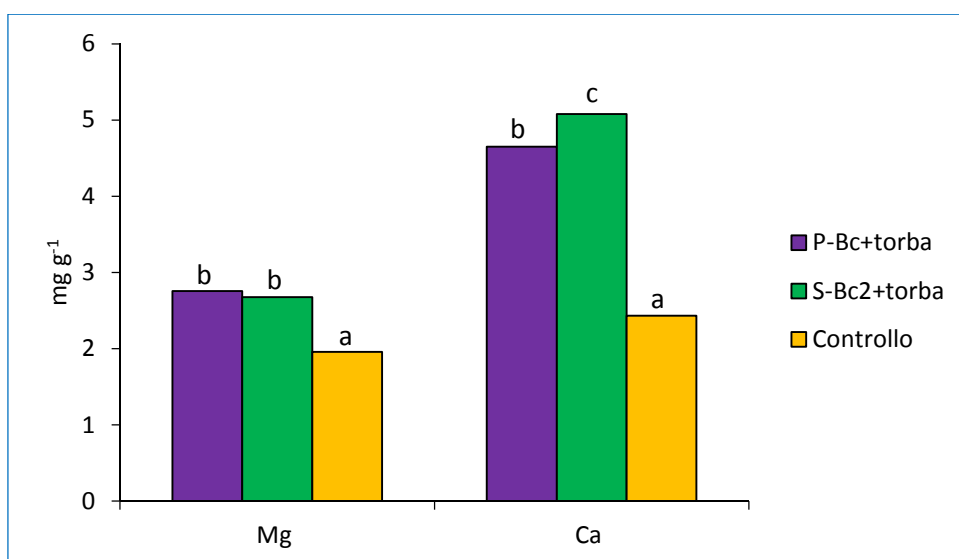


Fig. 7 - Contenuto di Mg e Ca nelle foglie a fine prova

Barre con lettere uguali non differiscono significativamente $p=0.05$

Al termine della prova i substrati di ogni miscela separati dalle radici sono stati analizzati per determinare pH e conducibilità elettrica e i valori messi a confronto con quelli rilevati nelle miscele ad inizio prova prima della fertilizzazione (tabella 11).

Tab. 11 - Valori di pH e Conducibilità elettrica (CE) nei substrati ad inizio e fine prova

	pH _{H2O}		CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	
	Inizio	Fine	Inizio	Fine
P-Bc+torba	5.6±0.0 bA	5.3±0.0 aB	314±3 aNS	476±13 bB
S-Bc2+torba	5.9±0.2 bA	5.0±0.1 aA	328±4 ns	387±8 A
Controllo	6.2±0.0 bB	5.1±0.1 aA	307±7 a	665±5 bC

La coltivazione delle piante di ciclamino ha causato una generale acidificazione dei substrati dovuta alla fertilizzazione e alla attività metabolica radicale e della microflora. La variazione più intensa si è verificata nel controllo (- 1.1 unità di pH) seguita dalla miscela S-Bc2 (-0.9) e quindi dalla miscela P-Bc nella quale il calo è risultato più modesto (- 0.3). I biochar anche in dose anche in dose ridotta sono in grado di contrastare più efficacemente del correttivo minerale l'acidificazione causata dalla coltivazione.

Per quanto riguarda la conducibilità elettrica, in S-Bc2 e nel controllo si osserva un incremento di salinità al termine del periodo di coltivazione; l'incremento appare di diversa entità tale da indurre un aumento del 100% del valore di CE iniziale nel controllo e solo del 50% nella miscele con biochar di pioppo. Il minore tenore salino nei substrati con biochar può essere messo in relazione al maggiore accumulo di nutrienti nelle foglie delle piante cresciute sulle miscele e contemporaneamente alla capacità di adsorbimento propria dei biochar.

Conclusioni

La sperimentazione sviluppatasi nell'arco di 5 mesi conferma quanto riscontrato nelle prove di breve durata e cioè: l'effetto correttivo che non si esaurisce nella capacità immediata di neutralizzazione dell'acidità della torba; il rifornimento continuo di potassio alla soluzione circolante e quindi disponibile per l'assorbimento delle piante e infine l'interazione con le forme minerali dell'azoto. Una nuova evidenza, comune ai due

biochar, è rappresentata dal miglioramento della nutrizione in calcio e magnesio delle piante a cui non fa riscontro la composizione della soluzione circolante.

A fronte di queste profonde modificazione della soluzione circolante solo alcuni parametri misurati sulle piante di ciclamino sono stati influenzati dalla presenza del biochar, come l'altezza del cespo, miglioramento non idoneo per le qualità merceologiche del ciclamino, e lo stadio più arretrato di fioritura. La maggiore abbondanza di cationi (K, Ca e Mg) che non ha avuto un riverbero su parametri macroscopici di crescita della specie ornamentale potrebbe essere valorizzato nel caso di piante coltivate per il consumo alimentare.

Bibliografia

ISO 13395 (1996) Water quality - Determination of nitrite nitrogen, nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

UNI EN 13654-1 (2001) Soil improvers and growing media. Determination of nitrogen. Modified Kjeldahl method

Zheljazkov VD and Warman PR (2002) Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. *Compost Sci Util* 10: 197-203. DOI:10.1080/1065657X.2002.10702081

Sono le piccole cose ad occupare nel cuore gli spazi più profondi...

Grazie a chi in questi anni ha condiviso con me il suo tempo ed il suo sapere, in particolare Patrizia e Laura. A chi è stato complice nella mia pazzia, del mio entusiasmo, delle mie pulizie, Luca. A chi ha avuto parole di incoraggiamento in momenti di sconforto, parole dolci in momenti bui, a chi mi ha donato un semplice abbraccio o mi ha semplicemente ascoltato, Carlo. A chi mi ha donato un piccolo gesto o un sorriso, Arjanna e Tommy. A chi mi accompagna ormai da anni in questo cammino, Samuele.

....sono quelle che ci porteremo dentro per sempre.