

# L'uso del char come ammendante: test di germinazione e fitotossicità condotti con char raccolti dagli impianti di gassificazione in Alto Adige

**Silvia Celletti – Libera Università di Bolzano**

**Luigimaria Borruso – Libera Università di Bolzano**

**Fabio Valentinuzzi – Libera Università di Bolzano**

**Daniele Basso – Libera Università di Bolzano**

**Francesco Patuzzi – Libera Università di Bolzano**

**Marco Baratieri – Libera Università di Bolzano**

**Stefano Cesco – Libera Università di Bolzano**

**Tanja Mimmo – Libera Università di Bolzano**

## Abstract

WOOD-UP è un progetto di ricerca applicata, che mira a produrre risultati concreti e spendibili con ricadute positive sui settori chiave (quali, agricoltura, energia ed ambiente) dell'economia dell'Alto Adige.

I recenti risultati conseguiti nell'ambito del presente lavoro di ricerca hanno suggerito che il char, uno dei sottoprodotti del processo di gassificazione, ottenuto a partire dalla biomassa legnosa, potrebbe rappresentare una risorsa preziosa, qualora fosse utilizzato in campo agricolo come ammendante del suolo. Tuttavia, attualmente le caratteristiche del char prodotto in Alto Adige sono appena parzialmente note e la sua capacità di migliorare la fertilità del suolo è in pratica ancora sconosciuta.

In questo contesto, l'obiettivo di tale studio è stato fondamentalmente indirizzato a valutare la potenziale fitotossicità dei char prodotti in Alto Adige. A tale scopo, i char sono stati prima caratterizzati dal punto di vista chimico. In seguito, è stato studiato l'effetto dell'applicazione del char sul suolo, attraverso l'utilizzo di specie vegetali come bioindicatori in prove di fitotossicità e di germinazione.

## 1. Introduzione

L'Alto Adige si è distinta tra le diverse regioni del territorio italiano per la realizzazione di numerosi impianti che utilizzano fonti energetiche rinnovabili disponibili localmente, quali sole, acqua, vento e biomasse. Tra i vari tipi di biomasse, la legna rappresenta per importanza la seconda fonte energetica dell'Alto Adige dopo l'idroelettrico (Fuchs & Rienzner, 2015). Inoltre, il 44% del territorio altoatesino è costituito da boschi e pertanto lo sfruttamento del legno può considerarsi una soluzione intelligente, con positive ricadute anche sulla manutenzione boschiva.

Questa categoria di energie rinnovabili ha ricevuto negli ultimi anni una particolare attenzione e la sua valorizzazione è avvenuta grazie alla diffusione degli impianti di teleriscaldamento che utilizzano la biomassa legnosa per la produzione di energia elettrica e termica, tanto che oggi l'Alto Adige è l'area con la più alta densità di centrali di teleriscaldamento in Europa (Fuchs & Rienzner, 2015). Inoltre, la produzione di energia da biomassa sta ricevendo molta attenzione nell'area dell'Alto Adige grazie anche al rapido sviluppo di impianti di gassificazione di biomassa di piccola taglia nella regione. Questo è in parte un effetto dell'aumento delle tariffe per i produttori di energia rinnovabile, ma anche dell'ottimizzazione dei gassificatori fino ad un livello di elevate prestazioni e stabilità di funzionamento che ha reso attraente un tale investimento (Vakalis & Baratieri, 2015).

La gassificazione, è un processo analogo alla pirolisi, poiché entrambi sono processi di degradazione termochimica di un materiale liquido o solido di natura organica. Tuttavia, a differenza della pirolisi, che avviene in completa assenza di ossigeno, la gassificazione avviene in difetto d'ossigeno e a temperature comprese tra 750 - 1200 °C (Yasin et al., 2019), superiori rispetto a quelle impiegate nella pirolisi (280 - 850 °C) (Gopal, Sivaram, & Barik, 2018). Dal processo di gassificazione si ottengono tre diversi sottoprodotti: (i) un gas combustibile, chiamato "syngas", la cui composizione è molto eterogenea (si possono trovare anidride carbonica, vapore acqueo, idrocarburi vari, metano ed altri gas); (ii) un "tar", che è costituito dalla frazione degli idrocarburi pesanti condensabili a temperatura ambiente e (iii) un residuo solido, definito "char", che rappresenta la frazione inerte del materiale trattato (Pecchi & Baratieri, 2019).

Negli ultimi anni sono stati installati in Alto Adige più di 40 impianti di gassificazione di piccola taglia, che hanno impiegato 13 diverse tecnologie di gassificazione. Questi stessi impianti producono ogni anno enormi quantità di char. Tali char di gassificazione, attualmente, sono trattati come rifiuti, con rilevanti costi economici ed ambientali. Tuttavia, questo materiale possiede potenzialmente caratteristiche chimiche e fisiche simili a quelle del biochar, che è il residuo solido carbonioso derivante dalla pirolisi delle biomasse.

Nell'agosto del 2015 a seguito del Decreto Ministeriale del 22 giugno 2015, pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n. 186 del 12 agosto dello stesso anno, il biochar è stato ufficialmente incluso tra gli ammendanti ammessi in agricoltura (Decreto legislativo, 29 aprile 2010, n. 75). Pertanto, agli agricoltori è consentito di poter utilizzare il biochar come ammendante del suolo, nel caso in cui rispetti una serie di parametri fisici e chimici.

Il biochar è impiegato in numerosi ambiti, tra i quali quello energetico, ambientale ed agricolo. In particolare, in agricoltura l'applicazione del biochar ha dimostrato di avere effetti benefici come ammendante del suolo, in quanto migliora la fertilità e facilita l'immagazzinamento del carbonio nel suolo e, quindi, aumenta la produttività delle specie coltivate (Hansen et al., 2015, 2017). Inoltre, il biochar, per la sua capacità assorbente, è considerato un metodo promettente in grado di immobilizzare e ridurre efficacemente la biodisponibilità di contaminanti, come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) (Waqas, Khan, Qing, Reid, & Chao, 2014) e altri composti potenzialmente tossici, quali, ad esempio, i metalli pesanti (cadmio, piombo, rame e nickel) nei suoli (Li et al., 2016). Queste caratteristiche hanno reso il biochar un materiale conosciuto ed impiegato a livello mondiale nel contribuire al sequestro del carbonio negli ecosistemi terrestri ed alla mitigazione dei cambiamenti climatici (Panwar, Pawar, & Salvi, 2019). Tuttavia, bisogna tenere presente che l'applicazione del biochar sul suolo, senza aver prima effettuato delle opportune analisi di caratterizzazione, potrebbe comportare dei considerevoli rischi di contaminazione nell'ambiente. Infatti, durante il processo di pirolisi dalla biomassa si possono formare delle potenziali sostanze tossiche che possono essere poi biodisponibili per gli organismi viventi del suolo. Questi composti pericolosi comprendono gli IPA, le due famiglie di diossine (DX) (cioè, i policlorodibenzofurani - PCDF ed i policlorodibenzo-*p*-diossine - PCDD) ed i policlorobifenili (PCB) (Garcia-Perez & Metcalf, 2008).

La presente indagine è stata sviluppata con l'obiettivo principale di studiare le caratteristiche del char da gassificazione ed i suoi effetti sulla fertilità del suolo. In particolare, l'obiettivo di questo studio è stato quello di valutare le proprietà chimiche e la sostenibilità dei char altoatesini da utilizzare come ammendanti del suolo per aumentare la fertilità del suolo. A tal proposito, la consultazione della mappa aggiornata riguardante lo stato dell'arte della gassificazione in Alto Adige ha permesso di selezionare le tecnologie più promettenti per la produzione di char con caratteristiche adeguate ad un suo utilizzo come ammendante del suolo. Inoltre, i char prodotti da otto diverse tecnologie sono stati raccolti e caratterizzati chimicamente. In particolare, è stata effettuata l'analisi elementare e del contenuto di ceneri dei char. È stato misurato il contenuto dei metalli pesanti come anche i contenuti degli IPA, dei PCB e delle diossine al fine di valutare la potenziale fitossicità dei char. Infine, sono stati eseguiti anche dei test di crescita e di germinazione per valutare l'effettiva fitossicità dei char utilizzando due specie vegetali, quali mais e crescione, rispettivamente, aventi sensibilità differente alle sostanze tossiche individuate.

## 2. Materiali e Metodi

### 2.1 Origine e caratteristiche dei char utilizzati per i test di fitossicità e germinazione

I char sono stati raccolti da impianti di gassificazione rappresentativi in Alto Adige, selezionati per la campagna di monitoraggio, e, per motivi di riservatezza, le tecnologie sono presentate con lettere maiuscole, ovvero dalla tecnologia A alla tecnologia H.

Successivamente, questi char sono stati caratterizzati chimicamente presso i laboratori di Biocombustibili e Bioenergia della Libera Università di Bolzano. Il contenuto di ceneri è stato determinato secondo la UNI EN ISO 18122:2016. L'analisi elementare è stata effettuata secondo la UNI EN ISO 16948:2015. Sono stati inoltre analizzati i contenuti di diverse sostanze tossiche, quali quelli degli IPA (metodo: MI-03 rev. 13, 2016), dei PCB e diossine (metodo: EPA

1668C, 2010) e dei metalli pesanti (UNI EN 16174:2012 e UNI EN ISO 17294-2:2016) presenti nei char.

## 2.2 Crescita delle piante di mais

I semi di piante di mais (*Zea mays* L.) sono stati germinati al buio su carta da filtro inumidita con 0.5 mM CaSO<sub>4</sub>. Dopo quattro giorni, le plantule, che erano più omogenee tra loro, sono state trasferite in vasi di dieci cm di diametro e sono state cresciute per cinque settimane in una camera di crescita in condizioni climatiche controllate (14/10 ore di luce/buio, 24/19 °C, 70% di umidità relativa e 250 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> di intensità luminosa). I vasi sono stati riempiti con un suolo agricolo di natura limo-sabbiosa, campionato presso un vigneto sperimentale vicino a Merano (BZ), a Nord della provincia di Bolzano, che è stato in seguito essiccato e setacciato a 4 mm. Durante il periodo sperimentale, l'umidità del suolo è stata mantenuta al 60% della capacità di ritenzione idrica pesando i vasi ogni due giorni e aggiungendo, se necessario, acqua del rubinetto.

## 2.3 Test di crescita

Per le prove di fitotossicità con le piante di mais sono stati selezionati tre diversi char (dalle tecnologie B, F e H), per le loro caratteristiche chimiche. Prima della semina, il suolo è stato mescolato con i tre diversi char utilizzando due diverse concentrazioni: 8.5 e 17 g<sub>char</sub> kg<sub>suolo</sub><sup>-1</sup>. Queste concentrazioni sono state scelte perché erano le stesse concentrazioni utilizzate nel campo sperimentale. Per ogni trattamento sono state preparate cinque repliche biologiche. Inoltre, cinque vasi sono stati preparati senza l'aggiunta di char e considerati come controllo. In totale, sono stati quindi preparati 35 vasi.

Alla fine dell'esperimento, sono state campionate le foglie, separandole dalle radici, ed il suolo rizosferico. Il suolo dei vasi è stato interamente considerato come rizosfera, poiché i vasi erano completamente radicati. Il suolo rizosferico ed i tessuti fogliari sono stati poi essiccati in forno a 65 °C fino al raggiungimento di un peso costante e conservati per le analisi successive.

## 2.4 Determinazione del contenuto di clorofilla

Durante il periodo di crescita delle piante di mais, il contenuto di clorofilla è stato determinato settimanalmente utilizzando un apparecchio portatile non distruttivo, chiamato SPAD (acronimo che sta per "Soil Plant Analytical Development") (SPAD - 502 Plus, Minolta, Osaka, Giappone). Per ogni trattamento, sono state effettuate cinque misurazioni, una per ciascuna pianta, sulla foglia più giovane pienamente espansa, mediate tra loro ed espresse come indice SPAD.

## 2.5 Analisi delle concentrazioni di macro- e micronutrienti nelle foglie

Le foglie essiccate delle piante di mais sono state finemente macinate ed omogeneizzate con un mulino a sfere (Mixer Mill, MM400, RETSCH, Italia). Approssimativamente 0.3 g di ogni campione sono stati mineralizzati con acido nitrico ultrapuro concentrato (650 mL L<sup>-1</sup>; Carlo Erba, Milano, Italia) utilizzando un sistema di digestione a microonde a camera singola di reazione (UltraWAVE, Milestone, Shelton, CT, USA). Le concentrazioni di macro- e micronutrienti sono state poi determinate tramite l'analisi ICP-OES (Arcos Ametek, Spectro, Germania), usando foglie di pomodoro (SRM 1573a) e foglie di spinaci (SRM 1547) come materiale di riferimento esterno certificato.

## 2.6 Analisi del pH del suolo rizosferico

Una dispersione di suolo in acqua distillata, preparata con rapporto suolo/acqua pari a 1:2.5 peso/volume, è stata prima agitata e poi lasciata riposare per 30 minuti. Il pH del suolo della rizosfera è stato misurato per via potenziometrica mediante un pH-metro immergendo gli elettrodi nella soluzione limpida.

## 2.7 Test di germinazione con crescita

Per i test di germinazione sono stati utilizzati semi di crescita comune (*Lepidium sativum* L.), una specie vegetale molto sensibile alla presenza di fitotossine. I semi sono stati messi a bagno in acqua distillata per circa un'ora e tutto il saggio è stato condotto in accordo con la norma UNI 10780:1998. In breve, dieci semi sono stati posti su uno strato di carta da filtro (90 mm, Whatman 41 senza ceneri) in capsule di Petri da 100 mm. Sono stati poi aggiunti 1.2 mL di estratti in acqua dei char e contemporaneamente sono stati preparati dei campioni controllo sostituendo l'estratto con acqua distillata. In particolare, i char sono stati estratti con acqua distillata (rapporto di estrazione 1:20 peso/volume), agitati per due ore, centrifugati a 5.000 g e filtrati usando filtri per siringhe con pori da 0.45 µm. Le capsule di Petri sono state sigillate con parafilm, coperte con un foglio di alluminio ed incubate per 24 ore a 25 °C. Trascorso il tempo di incubazione, è stato determinato il numero di semi germinati e la lunghezza delle radici dei semi germinati, sia per le capsule con gli estratti acquosi dei char sia per quelle di controllo. Ogni trattamento è stato replicato dieci volte. L'Indice di Germinazione (IG) è stato calcolato come prodotto del rapporto del numero medio di semi germinati del trattamento, rispetto al controllo, per la lunghezza media delle radici dei semi germinati del trattamento, sempre rispetto al controllo, secondo la formula che segue:

$$IG = \frac{NSG_{trattati} \times LRS_{trattati}}{NSG_{controllo} \times LRS_{controllo}}$$

dove,

NSG = numero medio di semi germinati;

LRS = lunghezza media delle radici dei semi germinati (mm).

## 2.8 Analisi statistica

I risultati sono presentati come medie di almeno cinque repliche biologiche ± gli errori standard (ES). È stata effettuata l'analisi statistica one-way ANOVA utilizzando la versione SigmaPlot 12.0 (Systat Software, Inc., San Jose, CA,

USA) e le medie sono state confrontate sulla base del test di Tukey. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi ( $P < 0.05$ ).

### 3. Risultati e Discussione

#### 3.1 Caratterizzazione chimica dei char

I campioni di char sono stati raccolti da otto tecnologie (indicate con le lettere maiuscole A - H) rappresentative, installate in Alto Adige, e successivamente caratterizzati dal punto di vista chimico.

La Tabella 1 e la Tabella 2 riportano i risultati delle analisi effettuate sui char.

Tabella 1 – Analisi del contenuto di ceneri ed analisi elementare dei char ottenuti da diverse tecnologie

Impianto	Ceneri [%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	PCI [MJ/kg]
A	27.8	68.6	0.3	0.8	2.4	23.04
B	16.1	80.2	0.5	0.2	2.7	26.64
C	49.5	48.0	0.9	0.3	1.3	14.33
D	31.5	66.9	0.2	0.2	0.6	19.65
E	13.3	78.9	0.7	0.2	6.5	25.38
F	6.5	91.6	0.5	0.3	0.6	30.81
G	29.2	69.5	0.1	0.1	0.9	22.84
H	25.6	69.5	0.2	0.5	3.9	24.12

C = carbonio; H = idrogeno; N = azoto; O = ossigeno; PCI = Potere Calorifico Inferiore.

Tabella 2 – Contenuto di IPA, PCB, diossine (DX) e metalli pesanti\* dei char

Impianto	$\Sigma_{16}$ IPA [mg kg <sup>-1</sup> ]	TEQ <sub>PCB</sub> [ng kg <sup>-1</sup> ]	TEQ <sub>DX</sub> [ng kg <sup>-1</sup> ]	Metalli pesanti*
A	5179.9	< 1	< 0.1	Cd, Cr, Zn
B	132.0	< 1	< 0.1	Cd, Cr, Zn
C	2.8	< 1	< 0.1	Cr, Zn
D	316.2	< 1	< 0.1	Cd, Cr
E	1225.2	< 1	< 0.1	Cd, Cr
F	123.8	< 1	< 0.1	Cr
G	31.7	< 1	< 0.1	--
H	916.2	< 1	< 0.1	Cr, Zn

Cd = cadmio; Cr = cromo; Zn = zinco; TEQ = Tossicità Equivalente (esprime la concentrazione complessiva di una famiglia di composti); \*oltre i limiti (D. Lgs., 29 aprile 2010, n. 75).

Per quanto riguarda i dati della Tabella 1, la legislazione italiana (D. Lgs., 29 aprile 2010, n. 75) pone un limite al rapporto molare tra idrogeno (H) e carbonio (C). Tale limite massimo è fissato a 0.7. Considerando i valori riportati in questa tabella, tutti i char rispettavano questo limite, avendo rapporti molari H/C compresi nell'intervallo tra 0.02 e 0.22.

Nella Tabella 2 sono indicati soltanto i metalli pesanti (Cd, Cr e Zn) che presentavano nei campioni di char analizzati valori superiori ai limiti della legge italiana (D. Lgs., 29 aprile 2010, n. 75). In particolare, per i composti, quali IPA, PCB, diossine e metalli pesanti, si pongono rispettivamente i seguenti limiti di legge (D. Lgs., 29 aprile 2010, n. 75; D. lgs., 3 aprile 2006, n. 152), dove, "s.s." sta per "sostanza secca":

- IPA ( $\Sigma_{16}$  molecole) < 6 mg kg<sub>s.s.</sub><sup>-1</sup>;
- PCB < 0.06 mg kg<sub>s.s.</sub><sup>-1</sup>;
- Diossine < 10 ng I-TEQ kg<sub>s.s.</sub><sup>-1</sup>
- Cd < 1.5 mg kg<sub>ss</sub><sup>-1</sup>;
- Cr < 0.5 mg kg<sub>ss</sub><sup>-1</sup>;
- Zn < 500 mg kg<sub>ss</sub><sup>-1</sup>

Considerando i dati riportati nella Tabella 2, si può chiaramente vedere che solo il char della tecnologia C presentava un contenuto di IPA inferiore al limite di legge (D. lgs., 3 aprile 2006, n. 152), mentre tutti gli altri char mostravano valori anche di tre ordini di grandezza superiori. Contrariamente a ciò, tutti i char analizzati rispettavano i limiti imposti dalla legislazione italiana (D. lgs., 3 aprile 2006, n. 152) per quanto riguarda le concentrazioni sia di PCB che di diossine.

Se si considerano i metalli pesanti (dati non mostrati), sette char presentavano concentrazioni di Cd compresi tra 1.8 e 13.4 mg kg<sub>s.s.</sub><sup>-1</sup>. Solo quattro tecnologie (C, F, G e H) rispettavano il limite di legge (D. lgs., 29 aprile 2010, n. 75) imposto per il Cd. I contenuti di Cr nei char erano compresi tra 0.7 e 15.5 mg kg<sub>s.s.</sub><sup>-1</sup>, ad eccezione del char ottenuto dalla tecnologia G, e non erano quindi inferiori al limite legale (D. lgs., 29 aprile 2010, n. 75). Infine, i char delle tecnologie A, B, C e H superavano il limite di legge (D. lgs., 29 aprile 2010, n. 75) imposto per lo Zn, mostrando valori compresi tra 511.1 e 1317.0 mg kg<sub>s.s.</sub><sup>-1</sup>.

Riassumendo, si può quindi affermare che nessun char soddisfi completamente i limiti della legislazione italiana (D. lgs., 29 aprile 2010, n. 75; D. lgs., 3 aprile 2006, n. 152), anche se i char derivanti dalle tecnologie C e G sono quelli che presentano i valori più vicini ai limiti. Tali risultati mostrano quindi che non è possibile l'applicazione diretta del char di gassificazione sul suolo, per cui è opportuno prevedere un post-trattamento del char, affinché questo sottoprodotto possa essere sfruttato in agricoltura.

### 3.2 Effetto dei char sulla crescita delle piante di mais: contenuto di clorofilla e di macro- e micronutrienti nelle foglie

Il test di fitotossicità è stato eseguito utilizzando piante di mais e la variabile fisiologica attendibilmente monitorata è stata la variazione del contenuto di clorofilla, quantificata con lo strumento SPAD. Tale esperimento biologico si è reso utile al fine di verificare se i tre diversi char selezionati (B, F e H) causassero degli effetti negativi rilevanti sulle piante di mais.

La Fig. 1 mostra le foto delle piante di mais scattate durante l'esperimento di fitotossicità.

La Tabella 3 riporta i valori medi del contenuto di clorofilla nelle foglie delle piante di mais, rilevati in quattro diverse settimane successive. La Fig. 2 mostra i valori SPAD registrati al momento della fine dell'esperimento (dopo cinque settimane di crescita in vaso). I trattamenti sono stati etichettati con il termine "char" seguito da una lettera maiuscola, indicante il tipo di char utilizzato nel test (F, B e H), e da un numero (2.5 e 5), che si riferisce alla dose ( $8.5$  e  $17 \text{ g}_{\text{char}} \text{ kg}_{\text{suolo}}^{-1}$ , rispettivamente) di char mescolato al suolo.

Durante il periodo di crescita, le piante di mais non mostravano alcun sintomo di tossicità visibile. Tuttavia, il contenuto di clorofilla fogliare, misurato come indice SPAD, mostrava alcune differenze. Nello specifico, le piante del gruppo controllo presentavano i valori SPAD più alti il giorno 09.05.18, quelli più bassi il giorno 26.04.18 e nei giorni 18.04.18 e 30.04.18 non si notava alcuna variazione significativa del contenuto di clorofilla tra tutte le piante dei diversi trattamenti. Tra le piante trattate, quelle cresciute sul suolo miscelato ai char di tipo H e F rivelavano valori SPAD intermedi a quelli delle piante controllo

e a quelli delle piante cresciute sul suolo con l'aggiunta del char di tipo B solamente il giorno 09.05.18, indipendentemente dalla dose di char applicata.

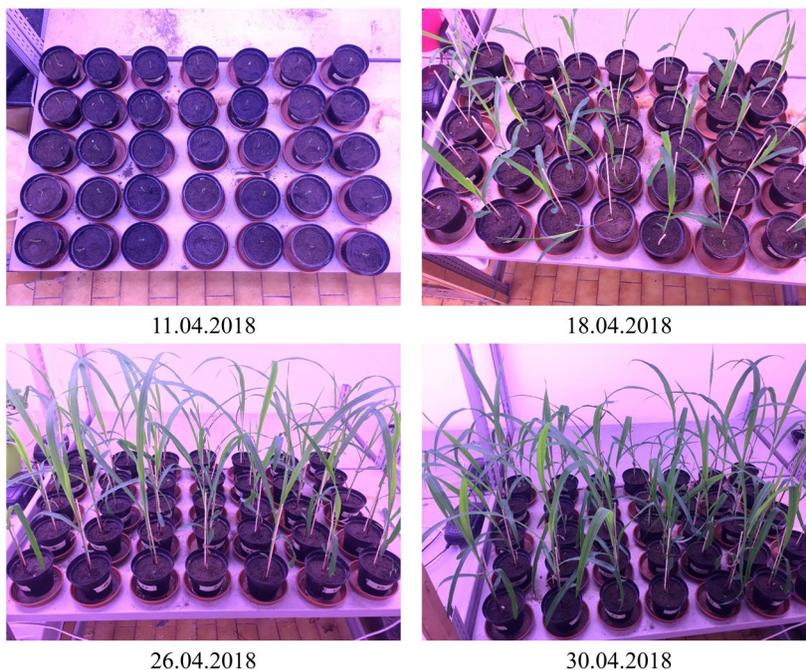


Fig. 1 – Test di fitotossicità di piante di mais. Nel corso di questo periodo di crescita, alcune piante sono state esposte a differenti concentrazioni di tre diversi char, ottenuti dalle tecnologie F, B e H, miscelati con il suolo, mentre altre sono state lasciate di controllo

Al 26.04.18 le piante del char F 5 erano quelle che mostravano il più elevato valore SPAD rispetto a tutte le altre (Tabella 3).

Alla fine dell'esperimento, il contenuto di clorofilla misurato nelle foglie delle piante cresciute nei suoli trattati con i tre char mostrava dei valori SPAD significativamente più bassi (circa il 40% in meno) rispetto a quello registrato nelle foglie delle piante controllo, senza presentare comunque delle differenze significative tra i trattamenti e le dosi (Fig. 2).

Questi risultati sono concordanti con le evidenze riportate nel lavoro di Liu et al., 2016 (Liu A, Tian D, Xiang Y, 2016). Questi autori hanno dimostrato un

evidente effetto di promozione dell'aggiunta del char al suolo sui livelli di clorofilla di una pianta medicinale (*Salvia miltiorrhiza* Bunge) durante la fase di crescita a medio termine ed una diminuzione relativamente ampia nella fase successiva.

Trattamento	Indice SPAD			
	18.04.18	26.04.18	30.04.18	09.05.18
Controllo	36.2 ± 1.5 <sup>a</sup>	37.9 ± 1.6 <sup>b</sup>	34.5 ± 1.4 <sup>a</sup>	32.7 ± 1.1 <sup>a</sup>
Char F 2.5	38.3 ± 1.1 <sup>a</sup>	38.9 ± 1.5 <sup>ab</sup>	35.7 ± 1.3 <sup>a</sup>	29.6 ± 0.6 <sup>abc</sup>
Char F 5	38.5 ± 1.0 <sup>a</sup>	41.6 ± 1.0 <sup>a</sup>	36.6 ± 1.3 <sup>a</sup>	31.1 ± 1.8 <sup>ab</sup>
Char B 2.5	37.1 ± 1.8 <sup>a</sup>	37.5 ± 1.0 <sup>b</sup>	34.5 ± 1.6 <sup>a</sup>	27.0 ± 1.3 <sup>c</sup>
Char B 5	37.2 ± 1.4 <sup>a</sup>	37.0 ± 0.9 <sup>b</sup>	33.6 ± 1.3 <sup>a</sup>	27.8 ± 1.1 <sup>bc</sup>
Char H2.5	39.4 ± 1.2 <sup>a</sup>	37.6 ± 1.4 <sup>b</sup>	36.2 ± 1.7 <sup>a</sup>	32.7 ± 1.0 <sup>a</sup>
Char H 5	39.1 ± 1.3 <sup>a</sup>	39.6 ± 1.2 <sup>ab</sup>	36.5 ± 1.0 <sup>a</sup>	29.9 ± 1.3 <sup>abc</sup>

Tabella 3 – Misurazioni SPAD durante l'esperimento di fitotossicità condotto con mais come specie vegetale bioindicatrice. I dati rappresentano le medie ± ES (errore standard) di cinque indipendenti piante per ogni trattamento. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi (P < 0.05) all'interno di ogni colonna

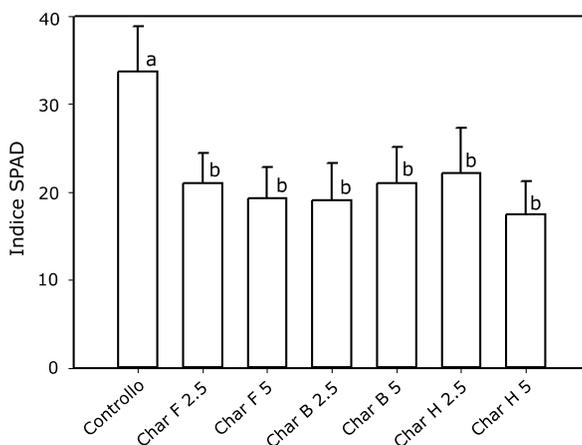


Fig. 2 – Misurazioni SPAD alla fine dell'esperimento di fitotossicità condotto con mais come specie vegetale bioindicatrice. I dati rappresentano le medie ± ES (errore standard) di cinque indipendenti piante per ogni trattamento. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi (P < 0.05)

Le foglie di mais sono state analizzate anche per il loro contenuto di macro- (Fig. 3) e micronutrienti (Fig. 4), per valutare se l'aggiunta del char potesse influenzare la nutrizione minerale delle piante.

## L'uso del char come ammendante: test di germinazione e fitotossicità

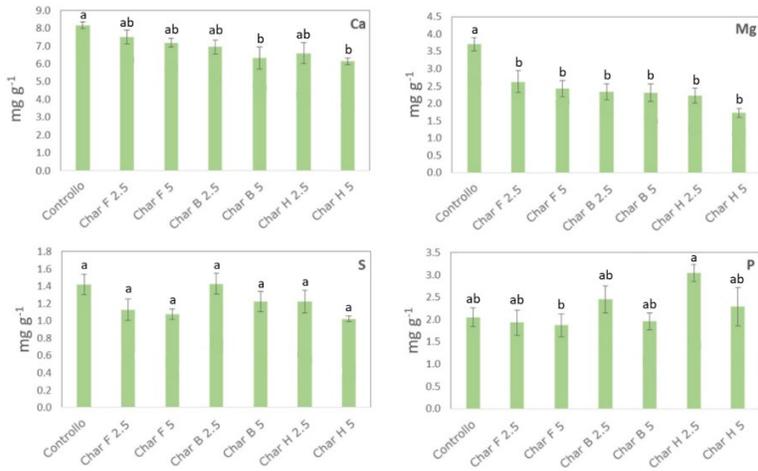


Fig. 3 – Concentrazioni di macronutrienti (mg g<sup>-1</sup>) determinate nelle foglie delle piante di mais alla fine del periodo sperimentale per il test di fitotossicità, che è durato in totale cinque settimane dal momento del trapianto delle piantule nei vasi contenenti suolo addizionato con due diverse concentrazioni (2.5 = 8.5 g<sub>char</sub> kg<sub>suolo</sub><sup>-1</sup>; 5 = 17 g<sub>char</sub> kg<sub>suolo</sub><sup>-1</sup>) dei tre diversi char (F, B e H). I dati rappresentano le medie ± ES (errore standard) di cinque indipendenti piante per ogni trattamento. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi (P < 0.05)

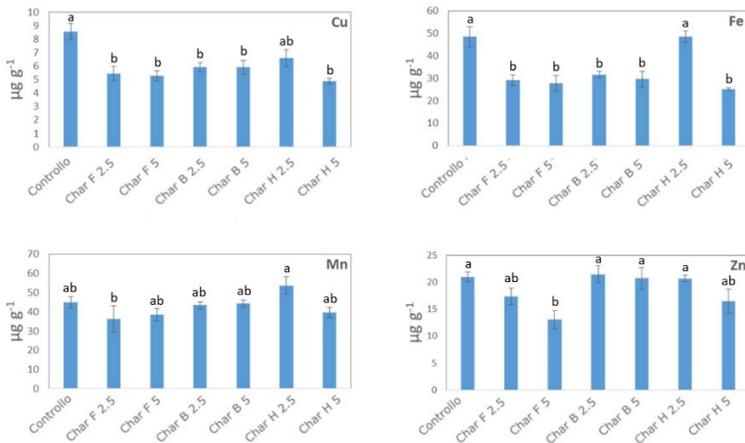


Fig. 4 – Concentrazioni di micronutrienti (µg g<sup>-1</sup>) determinate nelle foglie delle piante di mais alla fine del periodo sperimentale per il test di fitotossicità, che è durato in totale cinque settimane dal momento del trapianto delle piantule nei vasi contenenti suolo addizionato con due diverse concentrazioni (2.5 = 8.5 g<sub>char</sub> kg<sub>suolo</sub><sup>-1</sup>; 5 = 17 g<sub>char</sub> kg<sub>suolo</sub><sup>-1</sup>) dei tre diversi char (F, B e H). I dati rappresentano le medie ± ES (errore standard) di cinque indipendenti piante per ogni trattamento. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi (P < 0.05)

Qualsiasi tipologia di char utilizzato per questo esperimento causava una significativa riduzione della concentrazione del macronutriente, magnesio (Mg) nelle foglie di mais rispetto al controllo, indipendentemente dalla dose di char applicata al suolo. Lo stesso andamento era osservato anche per il calcio (Ca), ma era significativo solo per i char B ed H alla dose 5. Al contrario, per lo zolfo (S) non si notavano differenze statisticamente significative tra il controllo e le altre tipologie di char. La concentrazione di fosforo (P) nelle foglie diminuiva significativamente soltanto quando al suolo veniva aggiunto il char F 5 rispetto al controllo (Fig. 3).

La presenza del char miscelato al suolo influenzava anche la concentrazione dei micronutrienti delle foglie di mais (Fig. 4). La concentrazione di rame (Cu), per esempio, diminuiva significativamente, rispetto al controllo, quando il suolo era trattato con tutte le tipologie di char, tranne quello H 2.5, indipendentemente dalla dose. Lo stesso si verificava per il ferro (Fe), in cui l'effetto-dose era significativo: le piante di controllo e quelle del char H 2.5 presentavano la più alta concentrazione di Fe, mentre tutte le altre piante cresciute sul suolo rifornito con le altre tipologie di char mostravano una concentrazione di Fe significativamente più bassa. Per il manganese (Mn) e lo zinco (Zn) si notava, rispettivamente, una riduzione significativa per il char F 2.5 rispetto al char H 2.5 e per il char F 5 rispetto al controllo.

Riassumendo, quindi, i risultati hanno dimostrato che l'aggiunta di char al suolo aveva un effetto di riduzione prevalentemente sul contenuto di Mg, Cu e Fe. Tuttavia, non si rilevavano carenze visibili di tali nutrienti né di altri a livello fogliare e né la biomassa veniva visualmente ridotta. Pertanto, sembrerebbe che le presenti evidenze non sembrano confermare in maniera univoca alcuni studi, in cui è mostrato un effetto benefico dell'utilizzo del char nel migliorare l'assorbimento e l'efficienza d'uso dei nutrienti da parte delle piante (Abebe, Endalkachew, Mastawesha, & Gebermedihin, 2012; Prapagdee & Tawinteung, 2017).

### 3.3 Effetto dei char sul pH del suolo

La Fig. 5 mostra il pH determinato sia nel suolo controllo che nei vari substrati di crescita, ottenuti miscelando al suolo le due diverse concentrazioni dei char F, B e H, su cui le piante di mais sono state coltivate per cinque settimane.

È noto in letteratura che le elevate temperature raggiunte durante il processo di gassificazione influenzino fortemente le caratteristiche fisico-chimiche dei risultanti char (Al-Wabel, Al-Omran, El-Naggar, Nadeem, & Usman, 2013; Zhao, Cao, Mašek, & Zimmerman, 2013). Ad esempio, il pH è generalmente alcalino (Lehmann, 2007). Sulla base di quanto appena detto, anche in questo studio, l'aggiunta dei differenti char al suolo portava ad un aumento del pH del suolo fino a due unità (Fig. 5). Tuttavia, i valori raggiunti nel suolo sono ancora accettabili e non rischiano di compromettere la crescita ottimale delle piante di mais.

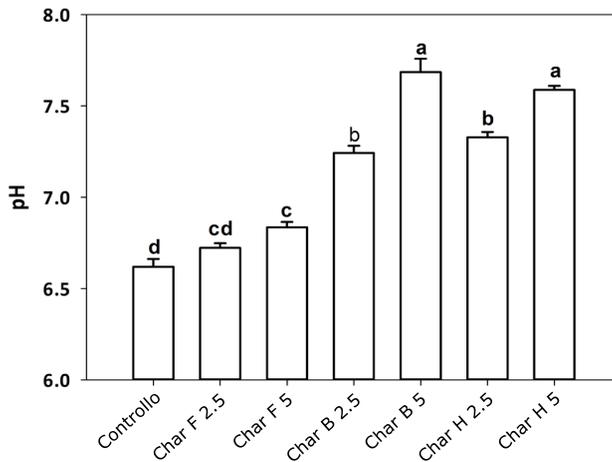


Fig. 5 – pH del mezzo su cui sono state cresciute per cinque settimane le piante di mais. I dati rappresentano le medie  $\pm$  ES (errore standard) di cinque indipendenti piante per ogni trattamento. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi ( $P < 0.05$ )

### 3.4 Influenza dei char sulla germinazione dei semi di crescita

La Fig. 6 riporta i valori dell'indice di germinazione, ottenuti eseguendo dei test di germinazione con semi di crescita. Questo parametro tiene conto sia del numero di semi germinati che dell'allungamento radicale. Tali prove sono state condotte per valutare se durante l'incubazione dei semi a contatto con gli estratti acquosi ottenuti dai char F, B e H potessero esservi delle sostanze con effetto inibitorio sulla germinazione dei semi e sulla lunghezza delle radichette di crescita.

I risultati hanno mostrato che tutti e tre i char inducevano una significativa riduzione dell'indice di germinazione, rispetto al controllo, e tale effetto era maggiormente evidente nel char H (Fig. 6). Pertanto, dai risultati ottenuti si potrebbe ipotizzare la presenza di sostanze potenzialmente fitotossiche negli estratti acquosi dei char e quindi nei char stessi, in quanto sia il tipo di biomassa che i parametri di processo della gassificazione possono contribuire alla formazione di fitotossine nel prodotto ottenuto (Ndirangu, Liu, Xu, Song, & Zhang, 2019; Tomczyk, Sokołowska, & Boguta, 2020).

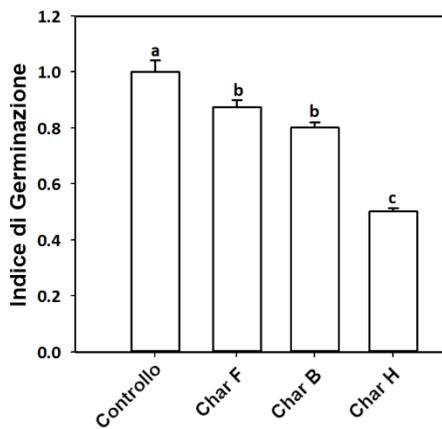


Fig. 6 – Indice di germinazione dei semi di crescita, posti a contatto con i gli estratti acquosi dei char prodotti dalle tecnologie F, B e H. I dati rappresentano le medie  $\pm$  ES (errore standard) di cinque indipendenti piante per ogni trattamento. Lettere diverse indicano valori statisticamente diversi ( $P < 0.05$ )

## 4. Conclusioni

Il presente lavoro è stato condotto con l'obiettivo principale di ottenere informazioni sulla possibilità di sfruttare il char da gassificazione per scopi agricoli.

Otto char sono stati raccolti da diverse tecnologie (qui denominate con lettere maiuscole dalla A alla H, per motivi di privacy) ed analizzati principalmente allo scopo di valutare il loro potenziale effetto fitotossico, qualora fossero utilizzati come ammendanti del suolo. I risultati ottenuti mostrano che nessun char soddisfa pienamente i limiti previsti della legislazione italiana (D. lgs., 29 aprile 2010, n. 75; D. lgs., 3 aprile 2006, n. 152). In particolare, tutti i char presentano valori di IPA e dei tre metalli pesanti (Cd, Cr e Zn) oltre i limiti di legge, ad eccezione del char della tecnologia C per il contenuto di IPA e del char della tecnologia G per il contenuto di metalli pesanti. Ciò suggerisce quindi la necessità di individuare soluzioni di post-trattamento.

I risultati dei test finora effettuati sulle piante suggeriscono che i char mescolati al suolo non causano apparentemente effetti fitotossici alle piante di mais. Tuttavia, sarebbero ancora necessari esperimenti da condurre su un periodo di tempo più lungo per poter confermare ulteriormente i risultati qui presentati. Inoltre, nelle piante sarebbe opportuno eseguire delle analisi dei contenuti dei metalli pesanti e degli IPA, mentre nel suolo la determinazione della frazione disponibile di nutrienti, dei valori di conducibilità elettrica e della capacità di scambio cationico, a completamento delle caratteristiche chimiche del suolo, e l'analisi della diversità e/o l'attività microbica. L'insieme di queste analisi potrebbe fornire in tal modo informazioni addizionali sulla possibile tossicità latente dei char e/o sugli effetti che essi hanno sulla qualità del suolo e sulla salute delle piante.

## Bibliografia

- Abebe, N., Endalkachew, K., Mastawesha, M., & Gebermedihin, A. (2012). Effect of Biochar Application on Soil Properties and Nutrient Uptake of Lettuces (*Lactuca sativa*) Grown in Chromium Polluted Soils. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 12(3), 369–376.
- Al-Wabel, M. I., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M., & Usman, A. R. A. (2013). Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131, 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.165>
- Decreto legislativo n. 75 (29 aprile 2010). Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009. *Gazzetta Ufficiale*, 88.
- Decreto legislativo, n. 152 (3 aprile 2006). Norme in materia ambientale. *Gazzetta Ufficiale*, 88 - *Suppl. Ordinario* 96.
- Environmental Protection Agency EPA. (2010). *Method 1668C. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS*.
- Fuchs, H., & Rienzner, R. (2015). *Biomasse legnose: Petrolio verde per il teleriscaldamento italiano*. [http://www.fiper.it/fileadmin/user\\_upload/biblioteca/libroFIPER-biomasse-legnose-petrolio-verde-per-il-teleriscaldamento-italiano.pdf](http://www.fiper.it/fileadmin/user_upload/biblioteca/libroFIPER-biomasse-legnose-petrolio-verde-per-il-teleriscaldamento-italiano.pdf)
- Garcia-Perez, M., & Metcalf, J. (2008). *The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions*. Pullman, Washington: Washington State University.
- Gopal, P. M., Sivaram, N. M., & Barik, D. (2018). Paper industry wastes and energy generation from wastes. In *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation* (pp. 83–97). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00007-9>
- Hansen, V., Müller-Stöver, D., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Henriksen, U. B., & Hauggaard-Nielsen, H. (2015). Gasification biochar as a valuable by-product for carbon sequestration and soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, 72(1), 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.10.013>
- Hansen, V., Müller-Stöver, D., Imparato, V., Krogh, P. H., Jensen, L. S., Dolmer, A., & Hauggaard-Nielsen, H. (2017). The effects of straw or straw-derived gasification biochar applications on soil quality and crop productivity: A farm case study. *Journal of Environmental Management*, 186, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.041>

- Lehmann, J. (2007). Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5(7), 381–387. [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[381:BITB\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[381:BITB]2.0.CO;2)
- Li, H., Liu, Y., Chen, Y., Wang, S., Wang, M., Xie, T., & Wang, G. (2016). Biochar amendment immobilizes lead in rice paddy soils and reduces its phytoavailability. *Scientific Reports*, 6, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep31616>
- Liu A, Tian D, Xiang Y, M. H. (2016). Biochar Improved Growth of an Important Medicinal Plant (*Salvia miltiorrhiza* Bunge) and Inhibited its Cadmium Uptake. *J Plant Biol Soil Health*, 3(2), 6.
- Ndirangu, S. M., Liu, Y., Xu, K., Song, S., & Zhang, P. (2019). *Risk Evaluation of Pyrolyzed Biochar from Multiple Wastes*. <https://doi.org/10.1155/2019/4506314>
- Panwar, N. L., Pawar, A., & Salvi, B. L. (2019). Comprehensive review on production and utilization of biochar. *SN Applied Sciences*, 1(2), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0172-6>
- Pecchi, M., & Baratieri, M. (2019). Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 462–475. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.003>
- Prapagdee, S., & Tawinteung, N. (2017). Effects of biochar on enhanced nutrient use efficiency of green bean, *Vigna radiata* L. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9460–9467. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8633-1>
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020, March). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 19, 191–215 <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- UNI 10780:1998. *Compost - Classificazione, requisiti e modalità di impiego*.
- UNI EN 16174:2012. *Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo - Digestione delle frazioni di elementi solubili in acqua regia*.
- UNI EN ISO 16948:2015. *Biocombustibili solidi - Determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto*.
- UNI EN ISO 17294-2:2016. *Qualità dell'acqua - Applicazione della spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) - Parte 2: Determinazione di elementi selezionati, compresi gli isotopi dell'uranio*.
- UNI EN ISO 18122:2016. *Biocombustibili solidi - Determinazione del contenuto di ceneri*.
- Vakalis, S., & Baratieri, M. (2015). State-of-the-Art of Small Scale Biomass Gasifiers in the Region of South Tyrol. *Waste and Biomass Valorization*,

- 6(5), 817–829. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9398-8>
- Waqas, M., Khan, S., Qing, H., Reid, B. J., & Chao, C. (2014). The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. *Chemosphere*, *105*, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.064>
- Yasin, M., Cha, M., Chang, I. S., Atiyeh, H. K., Munasinghe, P., & Khanal, S. K. (2019). Syngas fermentation into biofuels and biochemicals. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels* (pp. 301–327). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00013-0>
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., & Zimmerman, A. (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, *256–257*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>