

ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente

Caratterizzazione chimica della frazione organica di biochar e suoli trattati con biochar

Tesi di laurea in Analisi Chimica Della Qualità Ambientale

Presentata da

Francesca Barbato

Relatore

Prof. Daniele Fabbri

Correlatore

Dott. Alessandro G. Rombolà

Sessione Unica

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

1.	INTRODUZIONE.....	5
1.1.	IL BIOCHAR: PRODUZIONE E PROPRIETA'	5
1.2.	MATERIALE ORGANICO NEI SUOLI (SOM)	11
1.3.	MATERIALE ORGANICO DISCIOLTO (DOM): IL RUOLO DEL BIOCHAR	14
1.4.	SCOPO DELLA TESI	17
2.	MATERIALI	18
2.1.	REAGENTI.....	18
2.2.	STANDARD	18
2.3.	STRUMENTI.....	18
2.4.	BIOCHAR	19
2.5.	SUOLI TRATTATI CON BIOCHAR.....	20
2.5.1.	LE AZIENDE AGRICOLE	20
2.5.2.	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	22
3.	METODI.....	24
3.1.	ANALISI DEL CARBONIO ORGANICO DISCIOLTO (DOC)	24
3.2.	CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE ORGANICO DISCIOLTO (DOM): SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE E SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM).....	27
3.2.1.	SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE.....	27
3.2.2.	SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM).....	27
3.3.	ANALISI DEL CARBONIO TOTALE E DEL CARBONIO INORGANICO NEI SUOLI.....	28
3.4.	ANALISI HS-SPME/GC-MS.....	29
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	30
4.1.	BIOCHAR	30
4.1.1.	CARBONIO ORGANICO DISCIOLTO (DOC).....	30
4.1.2.	SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE.....	34
4.1.3.	SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM).....	36
4.1.4.	HS-SPME/GC-MS: ANALISI QUALITATIVA	38
4.2.	SUOLI TRATTATI CON BIOCHAR.....	40
4.2.1.	ANALISI DEL CARBONIO TOTALE E DEL CARBONIO INORGANICO.....	40
4.2.2.	CARBONIO ORGANICO DISCIOLTO (DOC).....	44
4.2.3.	SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE.....	48
4.2.4.	SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM).....	55
5.	CONCLUSIONI E COMMENTI FINALI	62
5.1.	BIOCHAR	62

5.2. SUOLI TRATTATI CON BIOCHAR.....	64
6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	68
7. SITOGRAFIA	76
8. RICONOSCIMENTI	77

Abstract

Il biochar, un materiale carbonioso prodotto dalla combustione di biomasse vegetali in assenza di ossigeno, utilizzato come ammendante nei suoli è in grado di apportare importanti benefici quali il sequestro di carbonio in forma stabile, il miglioramento della fertilità e delle rese produttive, l'adsorbimento superficiale di contaminanti. Tuttavia, sono presenti delle zone di incertezza che necessitano di essere indagate tra cui il suo impatto sulla dinamica della sostanza organica nel suolo. Questo aspetto è stato considerato nel presente lavoro di tesi attraverso la caratterizzazione quantitativa e qualitativa del materiale organico solubile in acqua (o disciolto, DOM) derivante dal biochar. Il DOM rappresenta la frazione più attiva e mobile del materiale organico nei suoli. Il presente studio ha indagato la quantità e le caratteristiche del DOM derivante da diversi tipi di biochar e rilasciato da suoli trattati con biochar. Sui biochar è stato studiato l'effetto dei parametri di produzione, temperatura di pirolisi, atmosfera e tipo di biomassa. Per i suoli sono stati considerati quelli di tre aziende agricole situate nel parmense coinvolte in un progetto PSR. L'obiettivo era studiare l'effetto che concentrazioni crescenti di biochar determinano sul rilascio e le caratteristiche di DOM. Il DOM è stato estratto con acqua dai campioni di biochar e suolo e le soluzioni sono state analizzate con tecniche di spettroscopia di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione e di assorbimento molecolare UV-visibile. I dati sono stati normalizzati con il contenuto di carbonio determinato per combustione. I risultati mostrano che i parametri di pirolisi e il tipo di biomassa influenzano la composizione del DOM. Il biochar applicato a concentrazioni crescenti nei suoli in genere non modifica significativamente la quantità di DOM. In alcuni casi si è osservata una diminuzione di DOM indicando che il biochar agisce più come materiale assorbente che come fonte di carbonio organico disciolto.

1. INTRODUZIONE

1.1. IL BIOCHAR: PRODUZIONE E PROPRIETA'

Il biochar è un materiale solido e costituito principalmente da carbonio derivante da biomasse di origine vegetale e/o animale che vede la sua applicazione soprattutto in campo agronomico. È un carbone vegetale prodotto dalla conversione termochimica delle biomasse, in assenza di aria e a temperature stabilite. Questo processo prende il nome di pirolisi (Brassard, Godbout, and Raghavan 2016).

Le pubblicazioni scientifiche che includono la parola *biochar* sono aumentate negli anni tra il 2005 e il 2013, indice della crescita di interesse della comunità scientifica nei confronti di questo materiale coinvolgendo ambiti di ricerca multidisciplinari, dalla chimica all'ingegneria (Whitman et al. 2011). Negli ultimi 10 anni si è osservato un incremento della pubblicazione di articoli scientifici che hanno come oggetto di ricerca il biochar (Figura 1)

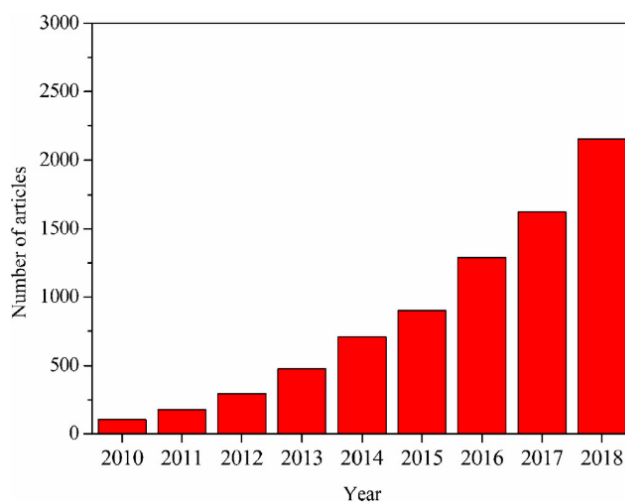


Figura 1 Numero di articoli pubblicati negli ultimi 10 anni (Wang and Wang 2019)

Il biochar non è l'unico prodotto di pirolisi, infatti, vengono generati altri due co-prodotti: una fase liquida detta *bio-olio* e una fase gassosa chiamata *syngas*, che trovano una loro applicazione in altri settori (generalmente vengono utilizzati per produrre energia). La temperatura di pirolisi è un fattore chiave nella ripartizione delle percentuali di produzione di biochar, bio-olio e syngas (Figura 2). Infatti, una pirolisi condotta a temperature inferiori a 450°C (*slow pyrolysis*) favorisce la produzione di biochar, mentre temperature superiori a 500°C (*fast pyrolysis*) favoriscono la produzione di bio-olio. Esistono altre due metodologie di produzione del biochar, la carbonizzazione

idrotermale (HTC) e la carbonizzazione al microonde. Le caratteristiche chimico-fisiche del biochar vengono influenzate anche in base alla tipologia di produzione selezionata (Yang et al. 2019).

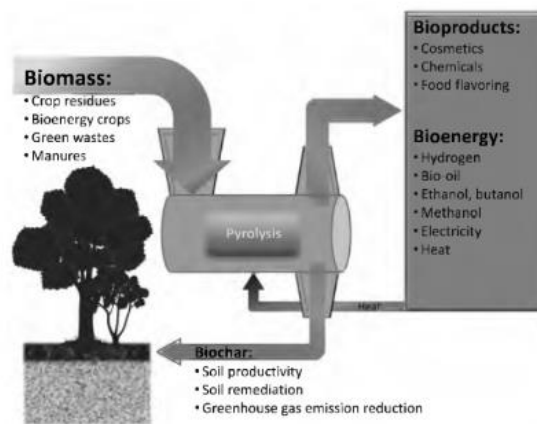


Figura 2 Schema di produzione del biochar e dei suoi co-prodotti (Yang et al. 2019)

Le materie prime che possono essere sfruttate per produrre biochar sono abbondanti, a basso costo e principalmente ottenibili dagli scarti di lavorazione agricola e dai rifiuti solidi (Shen et al. 2012). Inoltre, produrre biochar con gli scarti agricoli rappresenta un buon metodo per la gestione delle cosiddette piante invasive. Convertire le biomasse in biochar si configura come una soluzione vantaggiosa sia per migliorare la gestione degli scarti e dei rifiuti sia per proteggere l'ambiente (Zheng et al. 2010). L'abbondanza di varietà di materie prime da cui poter produrre biochar, fa sì che biochar prodotti da biomasse diverse possiedano caratteristiche chimico-fisiche e performance agronomiche differenti (Suliman et al. 2016).

Il biochar, oltre ad essere un materiale ricco di carbonio, possiede numerose proprietà e caratteristiche peculiari che lo rendono adatto all'applicazione come ammendante nei suoli agricoli. Esso, infatti, ha un'ottima capacità di scambio cationico (CEC), un'elevata area superficiale e una struttura porosa ed estremamente stabile (Rizwan et al. 2016). Il suo contenuto di carbonio varia dal 53% al 96% in peso e le sue rese dal 30% al 90% in peso (Hu and Gholizadeh 2019).

E' noto che le proprietà, le caratteristiche e le rese tipiche di questo materiale dipendono dalle condizioni in cui avviene la pirolisi e anche dalla composizione della biomassa di partenza (Enders et al. 2012). Si riportano in tabella i risultati dell'analisi elementare condotta sul biochar derivante da eucalipto e altre informazioni caratteristiche (contenuto di carbonio, resa, area superficiale) (Tabella 1).

Property	Low heating rate	High heating rate
Char yield (wt%, dry basis)	21.8	18.5
C	88.23	81.85
H	0.71	1.55
N	0.74	0.55
O	10.32	16.05
Surface area (m ² /g)	589	528
Micropore volume (mm ³ /g)	225	202

Tabella 1 Resa del biochar e analisi elementare per la pirolisi dell'eucalipto (Sohi et al. 2010)

In futuro si prevede che la ricerca volta alla comprensione della relazione tra le materie prime, la pirolisi e le funzioni del biochar permetterà di poter progettare un biochar adatto al tipo di beneficio che si desidera ottenere (Sohi et al. 2010).

Il biochar può essere utilizzato come ammendante in agricoltura, per il sequestro di carbonio nei suoli, per migliorare la fertilità dei terreni e per la bonifica dalle sostanze inquinanti. È un materiale che trova applicazione anche nello stoccaggio di energia e può rappresentare una fonte di carbonio sostenibile per altri tipi di applicazioni (Figura 3).

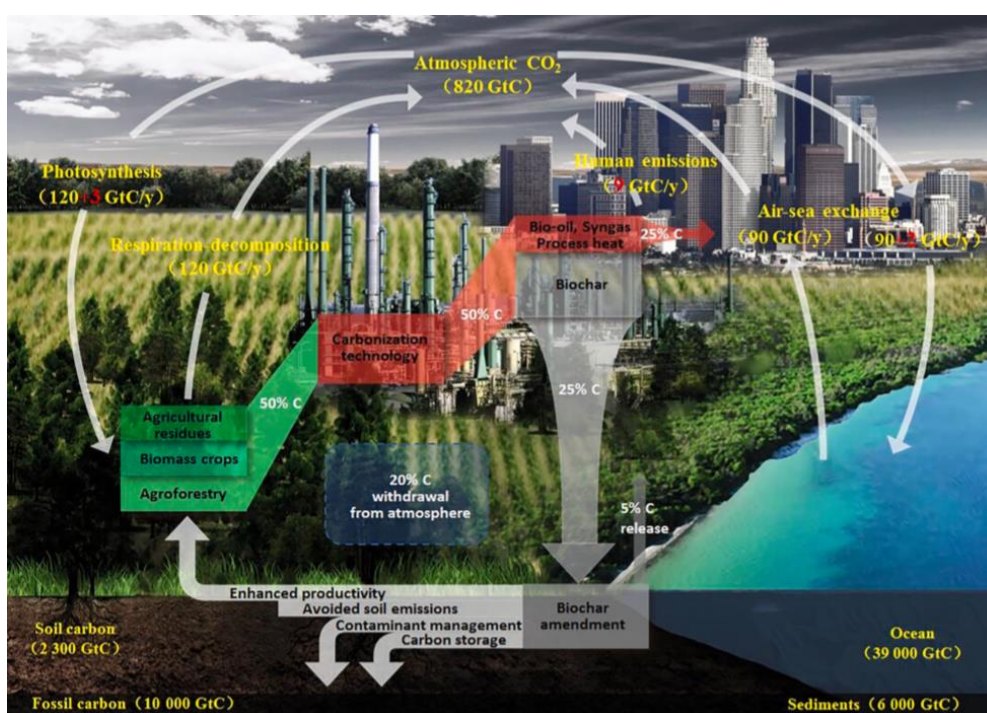


Figura 3 Schema sulle applicazioni del biochar, del bio-oil e del syngas in relazione alle emissioni di GHG (C. Zhang et al. 2019)

A partire dall'inizio degli anni 2000 si inizia a parlare di biochar come un materiale in grado di influenzare le emissioni di CO₂ in atmosfera e di conseguenza mitigare i cambiamenti climatici (Verma et al. 2014). La pirolisi converte i composti contenenti carbonio nella loro forma stabile e recalcitrante alla degradazione. Quando applicato ai suoli, il biochar fa sì che questo carbonio in

forma stabile resti a lungo intrappolato nei terreni, riducendo la quantità di carbonio che dai suoli può essere emessa in atmosfera sotto forma di CO₂. Per questo, convertire le biomasse in biochar potrebbe rappresentare una soluzione per ridurre l'impatto globale dell'agricoltura sui cambiamenti climatici. È importante che, affinché sia pienamente utile a questo scopo, il biochar venga prodotto in impianti con un ridotto impatto ambientale ed emissioni controllate di gas ad effetto serra (GHG) (Brewer and Brown 2012). Nonostante il biochar sia recalcitrante alla degradazione, una volta applicato ai suoli non è completamente inerte e può subire processi di mineralizzazione abiotica e biotica. La sua stabilità dipende dalle sue caratteristiche chimico-fisiche (Enders et al. 2012).

È dimostrato che il biochar nei suoli è in grado di ridurre le emissioni di N₂O. I processi responsabili della gran parte delle emissioni di N₂O dai suoli sono la denitrificazione e la nitrificazione (Baggs 2011). Diversi studi riportano che il biochar nei suoli è in grado di diminuire le emissioni di N₂O grazie ai cambiamenti di pH che alterano il meccanismo di conversione dell'azoto in N₂O, della comunità microbica e grazie all'aumento di porosità del terreno che comporta una maggiore areazione con diminuzione del processo di nitrificazione (Nelissen et al. 2014).

Ogni tipo di biochar è diverso e presenta caratteristiche uniche. Alcuni biochar possono causare effetti avversi quando sono applicati ai suoli. Per questo motivo le politiche sono soprattutto volte a migliorare e controllare l'utilizzo del biochar nel settore agricolo. Infatti, il biochar potrebbe essere considerato un materiale pericoloso per l'ambiente e per tale motivo potrebbe esserne vietata la sua applicazione nei suoli. Nel 2013 la International Biochar Initiative (IBI) ha lanciato un programma di certificazione dei biochar al fine di certificare che il prodotto rispetti gli standard di qualità e che sia sicura la sua applicazione ai suoli. Anche se politiche di questo tipo possono aiutare ad inquadrare in un contesto legislativo il biochar, sono comunque necessari esperimenti a lungo termine per identificare eventuali effetti negativi (Verma et al. 2014).

Esistono altri aspetti rilevanti nell'applicazione del biochar nei suoli. Usato come ammendante, il biochar è in grado di migliorare la disponibilità di acqua e la capacità dei terreni di trattenere acqua e nutrienti (Ma et al. 2016). Diversi studi riportano che il biochar aggiunto ai suoli determina la crescita di piante più alte rispetto a quelle cresciute su terreni privi di biochar. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che il biochar, indipendentemente dai parametri di pirolisi, contiene elementi nutritivi per i suoli, come azoto, fosforo e potassio. Tuttavia, il biochar non è considerabile un fertilizzante da applicare nei suoli ogni anno, ma piuttosto una riserva di nutrienti e materiale organico a lento rilascio (Hossain et al. 2011).

Ad oggi risulta necessario valutare gli effetti a lungo termine del biochar sulla produttività e la fertilità dei suoli, in quanto i principali benefici che esso apporta potrebbero essere più efficaci con l'applicazione di biochar "fresco", la cui qualità tende a modificarsi con il tempo.

In letteratura si riscontrano diversi studi di questo tipo applicati principalmente sulle colture cosiddette perenni, come gli uliveti e le vigne. (Giagnoni et al. 2019) hanno analizzato gli effetti dell'applicazione di biochar per sette anni a dosi differenti sulla fertilità di un vigneto per valutare eventuali differenze rispetto ai suoli non trattati con biochar. Il loro studio ha mostrato che i suoli trattati con biochar hanno riscontrato valori di pH, TOC, NO_3^- , N e P totali superiori rispetto al controllo e che gli effetti dell'applicazione del biochar sono rilevabili anche dopo sette anni dalla sua applicazione. Anche (Maienza et al. 2017), effettuando lo stesso tipo di studio su un vigneto in Italia ma valutando l'effetto dell'applicazione del biochar dopo cinque anni dalla sua applicazione, sono giunti a simili risultati. Inoltre, essi hanno riportato i risultati sulle concentrazioni di IPA, metalli pesanti e tossicità dei suoli. Il loro studio ha mostrato che gli effetti del biochar sul pH e il contenuto totale di IPA dipende dalla dose di applicazione, ma soprattutto che l'applicazione a lungo termine del biochar nei suoli non ha evidenziato effetti negativi e nessuna tossicità per i suoli.

(Ma et al. 2016) hanno evidenziato che dopo tre anni di trattamento dei suoli con biochar in combinazione con dei fertilizzanti le proprietà chimico-fisiche dei suoli sono cambiate in modo significativo. Inoltre, il loro studio ha mostrato che l'azoto totale, la capacità di trattenere acqua e il carbonio organico nei suoli sono aumentati a seguito dell'applicazione di biochar in combinazione con i fertilizzanti inorganici.

(Dong et al. 2017) hanno misurato le caratteristiche del biochar nei suoli dopo cinque anni dalla sua applicazione. Il loro studio ha evidenziato cambiamenti nella composizione elementare ma nessuna differenza nella composizione chimica tra il biochar "fresco" e quello invecchiato di cinque anni, dimostrando che in condizioni ambientali il biochar è relativamente stabile.

Alcuni studi mostrano che il biochar può essere utilizzato come materiale adsorbente per rimuovere gli inquinanti presenti nelle acque e nei suoli o i contaminati contenuti nei combustibili fossili, come gli SO_x e gli NO_x (Ahmad et al. 2014).

I metalli pesanti rappresentano un serio rischio per la salute anche se si trovano in ambiente a concentrazioni molto basse. Il biochar si configura come un materiale valido per il trattamento e la bonifica di suoli contaminati da metalli pesanti grazie alla sua idrofobicità e alla sua aromaticità. La

capacità del biochar di fungere come materiale adsorbente dipende soprattutto dalle sue caratteristiche chimico-fisiche come l'area superficiale, la struttura porosa e la presenza di gruppi funzionali e cariche superficiali (Mohan et al. 2014).

(Qian et al. 2019) hanno valutato l'efficienza di biochar prodotti da paglie di grano nella bonifica di suoli contaminati con Zn (II) e Cd (II). Nel loro studio hanno mostrato che in ambiente acido i biochar prodotti a bassa temperatura sono più efficienti nell'immobilizzazione di Zn (II) e di Cd (II), mentre in ambiente alcalino i biochar prodotti ad alte temperature sono migliori per la rimozione di questi metalli rispetto ai biochar prodotti a basse temperature. Risultati come questo sono dimostrativi del fatto che i parametri di pirolisi, come la temperatura, e il tipo di suolo e di ambiente influenzano notevolmente le capacità adsorbenti del biochar.

Tra la varietà di materie prime utilizzabili per produrre biochar, trovano largo impiego i fanghi derivanti dagli impianti di depurazione dei rifiuti solidi urbani. Si tratta infatti di un materiale per il cui utilizzo è necessario tenere in considerazione il loro potenziale rischio per la salute e per l'ambiente, in quanto può contenere metalli pesanti, microrganismi patogeni e contaminanti inorganici. La pirolisi e la conversione di questo rifiuto in biochar è una valida metodologia che ne consente il recupero. Il biochar che ne deriva può essere utilizzato come materiale adsorbente in sostituzione dei convenzionali carboni attivi. (Zhang et al. 2019) hanno indagato diversi metodi di attivazione del biochar derivante dai fanghi di depurazione (KOH, CH₃COOK e CO₂) per studiarne il suo effetto sull'adsorbimento di piombo (Pb II). I loro risultati hanno mostrato che il miglior effetto sull'adsorbimento di Pb II è ottenuto dall'attivazione del biochar con KOH e che la massima capacità di adsorbimento si verifica con attivazione del biochar con KOH seguita dall'attivazione con CH₃COOK e infine con CO₂.

Altri studi hanno valutato le capacità adsorbenti del biochar in dipendenza a cambiamenti dei parametri di pirolisi o delle biomasse di partenza. (Park et al. 2019) hanno mostrato che le proprietà fisico-chimiche del biochar derivante da alberi di pino sono influenzate dalla temperatura di pirolisi, che a sua volta influenza l'adsorbimento di cadmio.

Nonostante siano note le proprietà che rendono il biochar adatto ad una grande varietà di applicazioni, ad oggi risultano ancora relativamente poche le ricerche e gli studi sui possibili impatti che l'applicazione del biochar può apportare all'ambiente, come il rilascio di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), metalli e altre sostanze.

(Hussain et al. 2017) riportano che l'applicazione del biochar nei suoli potrebbe provocare effetti di riduzione sulla disponibilità di nutrienti per le piante e conseguentemente determinare una diminuzione della produttività. La riduzione della produttività dei terreni potrebbe essere dovuta all'immobilizzazione dei micronutrienti a seguito dell'applicazione del biochar e che determina una minore disponibilità di questi per le piante (Bruun et al. 2012).

I biochar prodotti da fanghi di depurazione contengono metalli pesanti come Cu, Zn e Cr e questo è un aspetto da tenere in considerazione nell'applicazione del biochar come ammendante nei suoli agricoli (Hossain et al. 2011). Recenti studi hanno dimostrato che gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) contenuti nei biochar possono avere degli effetti potenzialmente cancerogeni e determinare un rischio per la salute (Wang et al. 2018).

1.2. MATERIALE ORGANICO NEI SUOLI (SOM)

Il ciclo globale del carbonio coinvolge il comparto ambientale terrestre e quello marino, i quali interagiscono tra di loro per favorire gli scambi di CO₂ e di altre forme di carbonio tra i vari *sink*. Il ciclo del carbonio descrive i processi e i comparti ambientali che stanno alla base del movimento del carbonio in tutte le sue forme tra atmosfera, biosfera, geosfera e oceani.

Il suolo è considerato uno dei comparti fondamentali che contribuiscono al bilancio globale del carbonio (Rastogi, Singh, and Pathak 2002). Si può affermare che il suolo ricopre un duplice ruolo nel ciclo globale del carbonio. Infatti, esso agisce sia come sito di accumulo sia come sorgente di carbonio.

I suoli contengono carbonio nelle sue forme organiche e inorganiche. Il carbonio organico viene più generalmente inteso come materiale organico nei suoli (SOM) (Scharlemann et al. 2014). Appartiene al materiale organico dei suoli tutta la materia organica vivente e non vivente presente in qualsiasi stato di decomposizione, esclusa la biomassa vegetale vivente sulla superficie del suolo (Doetterl et al. 2015).

Il materiale organico nei suoli presenta consistenti variazioni spaziali e rappresenta un'importante fonte di scambio di CO₂ con l'atmosfera (Carvalhais et al. 2014). Proprio per questo, considerando inoltre che il suolo è il *sink* di carbonio più abbondante, una piccola variazione nel contenuto di carbonio organico nei suoli potrebbe influenzare la concentrazione di CO₂ atmosferica (Tian et al. 2015).

La materia organica nei suoli può essere divisa in due componenti:

- frazione organica attiva o labile
- frazione organica stabile

La sostanza organica labile deriva da biomasse vegetali e residui di organismi e rappresenta la frazione della materia organica nei suoli più facilmente soggetta a decomposizione e che per questo motivo contribuisce ad arricchire i terreni di sostanze nutritive. La sostanza organica stabile (humus) rappresenta la frazione più consistente di tutta la materia organica presente nei suoli e, grazie ai processi che la generano, possiede una struttura che le conferisce una certa resistenza alla degradazione.

Tendenzialmente il contenuto di materia organica di un suolo influenza la qualità del suolo stesso. Infatti, elevate concentrazioni di SOM possono essere l'origine della fertilità di un terreno. In particolare, l'effetto della SOM sulla fertilità dei terreni è strettamente dipendente dalla forma chimica del carbonio organico presente nel suolo (Gerke 2019).

Il materiale organico influenza le proprietà dei terreni dal punto di vista fisico e chimico. Dal punto di vista fisico, è in grado di favorire l'aggregazione tra le particelle del terreno conferendo stabilità al suolo, di ridurre il rischio di erosione e conseguentemente di ruscellamento superficiale. Dal punto di vista chimico, il materiale organico contribuisce alla proprietà di capacità di scambio cationico dei terreni. Inoltre, grazie alle sue proprietà chelanti, forma complessi stabili con alcuni metalli riducendo la perdita di nutrienti nel terreno e la tossicità di alcuni metalli. Va inoltre ricordato che la sostanza organica ha un effetto positivo anche sulla comunità microbica dei suoli (Lehmann and Kleber 2015).

La presenza di sostanza organica nei suoli è regolata da diversi fattori, tra cui il clima, l'uso del suolo, le pratiche agricole e la biomassa d'origine. In particolare, la temperatura ha un effetto negativo sulla conservazione del materiale organico nei suoli in quanto l'aumento di temperatura favorisce l'attività microbica responsabile della degradazione della sostanza organica. Le precipitazioni favoriscono la crescita delle piante e quindi aumentano le possibilità di input per la sostanza organica nei suoli (Dash et al. 2019).

Negli ultimi decenni si osservano degli sviluppi nella ricerca sul materiale organico nei suoli che sono collegati, in parte, al sempre più crescente interesse nei confronti del biochar (Gerke 2019). Il biochar è, infatti, considerato una parte stabile del materiale organico dei suoli che ha le potenzialità

di contrastare il cambiamento climatico attraverso l'immobilizzazione del carbonio in forma stabile, evitandone l'emissione in atmosfera sotto forma di CO₂.

In letteratura sono presenti diversi articoli in cui viene studiata la frazione di *black carbon* presente in suoli fertili rispetto al contenuto totale di materiale organico. (Skjemstad et al. 2002) hanno rilevato una percentuale di *black carbon* in alcuni suoli ad uso agricolo degli Stati Uniti pari al 35% del carbonio organico presente nei suoli.

Il materiale organico nei suoli è un fattore importante che influenza la fertilità, il contenuto di nutrienti e di acqua nei terreni. La diminuzione di SOM nei suoli in alcune aree del mondo, specialmente nei suoli agricoli tropicali, è un fattore collegato alla diminuzione della fertilità dei suoli stessi e questo mette in evidenza la forte dipendenza di questi due parametri. Dare nuova vita agli scarti derivanti dai processi agricoli, producendo biochar, si propone come un valido metodo per arricchire i suoli di materiale organico stabile andando a rinforzare il *pool* di SOM (Smebye et al. 2016). Diversi studi hanno dimostrato l'effetto positivo dell'applicazione in campo di biochar prodotti a basse temperature sull'incremento del SOM. (Westgate 2013) hanno mostrato che il biochar aggiunto ai suoli migliora la capacità di trattenere acqua, con effetto positivo sulla crescita delle piante e conseguentemente sull'input di materia organica per i suoli stessi. (Paetsch et al. 2017) hanno mostrato che aggiungere biochar ai terreni favorisce l'aumento di carbonio organico nei suoli grazie al sequestro di carbonio in associazione con i minerali a granulometria fine.

I suoli della zona del Mediterraneo sono generalmente poveri di materia organica (Press 2007) e in questi suoli l'aggiunta di biochar favorisce non solo un aumento nel contenuto di SOM (Brodowski et al. 2005), ma determina anche una riduzione della mineralizzazione di materiale organico nativo (Kookana and Skjemstad 2006).

(R. Huang et al. 2019) hanno mostrato nel loro studio che ammendare i suoli con biochar non determina nessun cambiamento nel quantitativo di sostanze contenenti acidi umici e acidi fulvici in suoli rizosferici, ma hanno osservato una significativa alterazione nell'abbondanza relativa di SOM.

L'applicazione in campo del biochar influenza le dinamiche del materiale organico nei suoli in modo diretto e indiretto (Lorenz and Lal 2014). In modo indiretto il biochar altera gli input di carbonio nei suoli e ha un effetto sulla produzione primaria netta (NPP) e, di conseguenza, sulla biomassa che si rende disponibile ai suoli per alimentare il *sink* di materiale organico (Sohi et al. 2010). In modo diretto il biochar migliora i processi di stabilizzazione del carbonio organico nei suoli e contribuisce

al sequestro di carbonio organico incrementando il tempo medio di residenza del carbonio organico nei suoli. Tuttavia, studi di modellizzazione della degradazione del carbonio pirogenico hanno evidenziato che non si può affermare con certezza che il biochar persista nei suoli per millenni in quanto la longevità del biochar è influenzata da molti fattori tra cui le condizioni climatiche. La mancanza di dati ottenuti da studi di questo tipo, in cui si valuta la stabilità del biochar *in situ* non permette di assumere che il biochar persista nei suoli per cento o più anni, ma grazie alle proprietà e agli effetti collegati con il materiale organico nei suoli sopra descritti, è possibile comunque considerarlo una forma di carbonio stoccato in forma stabile (Gurwick et al. 2013). Infatti, l'applicazione del biochar nei terreni a breve termine (tre anni) determina un aumento nel contenuto totale di carbonio nei suoli (Biology 2013).

1.3. MATERIALE ORGANICO DISCIOLTO (DOM): IL RUOLO DEL BIOCHAR

Il materiale organico disciolto (DOM) rappresenta la porzione di materia organica che è presente nei suoli in soluzione. Il DOM gioca un ruolo molto importante nei suoli grazie alla sua mobilità e alla sua reattività. Nonostante il DOM sia solo una piccola frazione del carbonio organico risulta essere fondamentale per quanto riguarda l'attività biologica nei suoli, la disponibilità e il trasporto dei nutrienti e la mobilità dei contaminanti. Per questo il DOM è considerato la parte più mobile e più attiva del materiale organico nei suoli.

Recenti studi hanno mostrato che il biochar presenta una certa reattività una volta applicato ai suoli che si riscontra nelle interazioni con la comunità microbica, con i meccanismi di trasporto dei metalli e dei nutrienti nei suoli, l'adsorbimento di sostanze sulla sua superficie e il rilascio di contaminanti come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Tutti questi processi sono in grado a loro volta di influenzare la composizione del materiale organico disciolto (Sun et al. 2019).

Di crescente interesse sono le ricerche svolte in condizioni controllate di laboratorio che valutano l'effetto prolungato nel tempo dell'applicazione del biochar nei suoli. Infatti, le proprietà fisiche e chimiche del biochar non sono immutabili e si modificano a seguito dell'influenza di temperatura, contatto con acqua, luce solare, ossidazione abiotica (Quan et al. 2020). Questo aspetto risulta particolarmente rilevante a causa dell'effetto che l'invecchiamento del biochar nei suoli determina sul rilascio di materiale organico disciolto.

Alcuni studi, come quelli condotti da (Mohan et al. 2014) e (He et al. 2019) hanno evidenziato un altro aspetto importante, ovvero, che la composizione chimica del materiale organico disciolto prodotto dal biochar è differente da quella del materiale organico presente nei suoli.

Dal momento che il biochar si configura come un materiale con proprietà ed effetti che si estendono ben oltre la semplice applicazione agricola al fine di migliorare la produttività dei terreni, risulta fondamentale produrlo in modo sostenibile e studiarne tutte le possibili interazioni con il suolo. Per questo motivo, gli studi più recenti sono volti alla ricerca di metodi sempre più efficaci per caratterizzare chimicamente il DOM derivante dal biochar, il quale risulta essere un importante aspetto nella progettazione di biochar dalle performance sempre più efficienti. Infatti, la composizione del DOM risulta essere fortemente correlata con la materia prima di partenza e con i parametri di pirolisi (Jamieson, Sager, and Guéguen 2014), oltre che dipendente dalle condizioni ambientali come temperatura e pH. In letteratura sono presenti molte ricerche che mettono a confronto diversi tipi di biochar prodotti a differenti temperature di pirolisi per valutare l'effetto di questi parametri sulla quantità e sulla composizione chimica del materiale organico disciolto. (Liu et al. 2015) hanno mostrato che i biochar prodotti da biomasse legnose rilasciano meno DOC in soluzione rispetto ai biochar ottenuti da letame e che i biochar prodotti da differenti tipi di materie prime a 300°C hanno il potenziale di rilasciare più DOC rispetto a quelli prodotti a temperature più elevate (600°C). Simili risultati sono stati ottenuti da (Mukherjee and Zimmerman 2013) con due tipi di biochar prodotti da differenti *feedstocks* a temperature di pirolisi diverse. Da approfondire risultano essere gli studi volti alla comprensione dell'influenza che ha la comunità microbica sul rilascio di DOM da biochar applicati ai suoli e monitorati nel corso del tempo.

È dimostrato che il biochar applicato ai suoli è in grado di aumentare il contenuto di DOM modificandone la sua composizione e influenzando il destino di molti contaminanti presenti nei suoli. Altri studi hanno mostrato che il DOM derivante dal biochar rappresenta una fonte di carbonio disponibile per le comunità microbiche nei suoli entrando a far parte del ciclo biogeochimico del carbonio. Il DOM rilasciato dal biochar nei suoli è in grado di fungere da donatore e accettore di elettroni nelle reazioni di ossidoriduzione, influenzando i meccanismi di speciazione degli elementi presenti nei suoli.

L'applicazione del biochar ai terreni agricoli comporta degli effetti e potenzialmente dei rischi anche per l'ambiente acquatico. Il DOM derivante dal biochar può essere facilmente mobilizzato dai suoli e tramite processi di runoff e infiltrazione è in grado di arrivare ai corpi idrici (Figura 4 (Fu et al. 2016)). Questo determina un aumento di DOM nei corsi d'acqua con fenomeni di adsorbimento di contaminanti organici idrofobici che, grazie all'associazione con il DOM, risultano avere una più elevata mobilità anche in ambiente acquatico. Inoltre, il materiale organico disciolto derivante dal

biochar risulta essere più facilmente soggetto a reazioni di fototrasformazione rispetto al biochar solido (Fu et al. 2016).

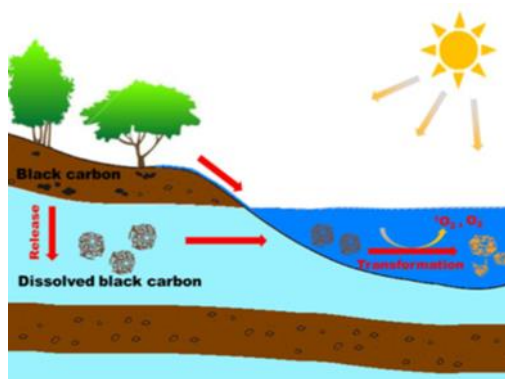


Figura 4 (Fu et al. 2016)

Studi come quelli condotti da (XIE et al. 2017) hanno dimostrato che la composizione e le caratteristiche del DOM dipendono dal metodo di estrazione utilizzato e da parametri come temperatura, pH, tempo di estrazione e rapporto tra frazione solida e liquida.

Recentemente le tecniche di fluorescenza a matrice di emissione-eccitazione (EEM) sono state impiegate per caratterizzare il DOM derivante dal biochar. Si tratta di una tecnica dall'esecuzione facile e veloce, non distruttiva, che non richiede alcun pretrattamento del campione. La fluorescenza a matrice di emissione-eccitazione (EEM) viene spesso accoppiata all'analisi fattoriale parallela (PARAFAC) per fornire un dato quantitativo sulle componenti principali che costituiscono il DOM.

(Wu, Dong, and Liu 2018) hanno studiato la quantità e la qualità del DOM derivante da biochar prodotti da piante di zone umide attraverso l'applicazione di diversi metodi di estrazione e dell'analisi di fluorescenza a matrice di emissione-eccitazione (EEM). I risultati hanno mostrato che il DOM rilasciato dai biochar è influenzato dal tipo di soluzione di estrazione, riscontrando una maggiore efficacia di estrazione con l'utilizzo di soluzioni alcaline rispetto ad acqua deionizzata. I dati della fluorescenza elaborati con l'analisi PARAFAC hanno identificato la presenza di sostanze simili agli acidi umici, fulvici e alla tirosina nel DOM estratto dai biochar.

La spettroscopia di assorbanza Ultravioletta – Visibile (UV – Vis) è stata recentemente utilizzata per indagare le caratteristiche chimico-fisiche del DOM. Diversi studi, come quelli condotti da (Romero et al. 2019), (C. Liu et al. 2019), (Li et al. 2017) e altri hanno dimostrato che una specifica assorbanza alla lunghezza d'onda di 254 nm, chiamata SUVA₂₅₄ può essere utilizzata per stimare l'aromaticità

del DOM derivante dal biochar. I valori di $SUVA_{254}$ superiori a $2.0 \text{ L mg C}^{-1} \text{ m}^{-1}$ indicano un elevato grado di policondensazione del DOM (Zhang and He 2015).

Attraverso tecniche spettroscopiche (C. Liu et al. 2019) hanno concluso che biochar prodotti da biomasse legnose con *slow pyrolysis* o elevate temperature di pirolisi hanno generalmente basse concentrazioni di DOC e che i biochar prodotti con *slow pyrolysis* presentano concentrazioni di DOC che diminuiscono esponenzialmente all'aumentare della temperatura (da 300°C a 600°C).

(M. Huang et al. 2019), attraverso la spettroscopia di assorbimento UV-Vis e la fluorescenza a matrice di emissione-eccitazione (EEM) accoppiata con l'analisi PARAFAC, hanno indagato come si comporta il DOM derivante dal biochar in condizioni degradative e la sua interazione con i metalli pesanti nel terreno, viste le potenzialità del biochar nella bonifica di suoli contaminati da metalli pesanti. I risultati da essi ottenuti hanno mostrato che l'elevata aromaticità, idrofobicità e la presenza di sostanze ad elevato peso molecolare nel DOM derivante dal biochar rendono il DOM una frazione stabile con elevata resistenza alla degradazione. Inoltre, hanno dimostrato che il Cd ha una forte affinità per la frazione del DOM contenente sostanze simili agli acidi fulvici e alle proteine, mentre il Cu si lega più facilmente alla frazione umica.

1.4. SCOPO DELLA TESI

Visti i benefici agronomici che l'applicazione di biochar apporta ai suoli, risulta necessario approfondire gli studi riguardanti tutte le potenziali fonti di incertezza derivanti dall'interazione del biochar con i suoli. Uno di questi aspetti approfonditi nel presente lavoro di tesi è il rilascio di materiale organico disciolto (DOM), che potrebbe rappresentare un fattore chiave nei meccanismi di degradazione e adsorbimento del carbonio organico presente nei suoli. L'obiettivo è valutare l'effetto che concentrazioni crescenti di biochar determinano sul rilascio e le caratteristiche del DOM.

La ricerca sviluppa parallelamente due aspetti:

- L'analisi degli effetti che i parametri di pirolisi (temperatura e atmosfera) e il tipo di biomassa di partenza determinano sulla quantità e sulle caratteristiche del carbonio organico disciolto (DOC) e l'analisi delle componenti volatili e di quelle solubili in acqua derivanti dagli stessi biochar
- L'analisi degli effetti che l'applicazione di biochar a concentrazioni crescenti determina sui processi di trasformazione del carbonio in tre differenti suoli agricoli

I suoli trattati con biochar erano stati ottenuti nell'ambito del progetto "RIFASA" (www.rifasa.it). Questo progetto è finanziato dalla Misura 16.1 del Piano di Sviluppo Rurale 2014-2020 della Regione Emilia-Romagna e vede la collaborazione di diversi partner, tra cui l'Azienda Agraria Sperimentale Stuard, l'Università di Parma, l'Università di Bologna e diverse aziende agricole del parmense, tra cui Ganazzoli Filippo Mezzani, Pavarani SS (Pavarani Paolo) e Dall'Olio Lorenzo e Claudio, i cui suoli sono stati considerati in questa tesi.

L'obiettivo del progetto era la riqualificazione delle fasce fluviali ed in particolare riguarda tutte le realtà agricole che hanno realizzato le cosiddette fasce tampone. Le fasce tampone sono aree vegetate realizzate nei pressi di campi agricoli il cui scopo è quello di ridurre il rischio di trasferimento ai corpi idrici superficiali di pesticidi e prodotti fitosanitari. Il progetto propone uno studio di una tecnica agronomica innovativa per incrementare l'efficacia depurativa delle fasce tampone attraverso l'utilizzo del biochar che, grazie alle sue note proprietà, aumenta l'adsorbimento di erbicidi e contaminanti. Il biochar viene prodotto pirolizzando le biomasse sfalciate dalle fasce tampone stesse. Di conseguenza, questo permette anche di incrementare la sostanza organica nei suoli e migliorare la produttività agricola.

2. MATERIALI

2.1. REAGENTI

- Acido fosforico H_3PO_4 42,5 V/V%
- Acqua bidistillata (*ultrapure*)
- Metanolo (CH_3OH) da Sigma-Aldrich
- Diidrogeno fosfato di potassio (KH_2PO_4) da Sigma-Aldrich
- Idrogeno fosfato di disodio (Na_2KPO_4) da Sigma-Aldrich

2.2. STANDARD

- D-(+)-glucosio $C_6H_{12}O_6$ (Sigma, BioUltra, anhydrous, $\geq 99.5\%$ HPLC)
- Ftalato di potassio $C_8H_5KO_4$ (Sigma, BioXtra, $\geq 99,95\%$)
- Carbonato di sodio anidro $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich, anhydrous, $\geq 99.8\%$)
- Fenolo deuterato (Phenol-d, C_6H_5OD) da Sigma-Aldrich
- O-eugenolo (2-Allyl-6-methoxy phenol) da Sigma-Aldrich

2.3. STRUMENTI

- Pestello e mortaio
- Setaccio con maglie di 2 mm

- TOC-L Shimadzu (Liquid Sample Module)
- Spettrofotometro Cary - Series UV-vis di Agilent Technologies
- Spettrofluorimetro Fluoromax di Horiba Scientific
- SSM-5000° Shimadzu. TC-SSM (Total Carbon – Solid Sample Module) e IC-SSM (Inorganic Carbon – Solid Sample Module)
- Fibra Carboxen-polydimethylsiloxane (Car-PDMS) da Supelco
- Gas cromatografo Agilent 7820°
- Spettrometro di massa Agilent 5977E

2.4. BIOCHAR

In questo studio le analisi sono state condotte su biochar prodotti da fanghi di depurazione (denominato da qui in avanti BCSSL) derivanti dal trattamento dei reflui urbani nella città di Chelm in Polonia e forniti dal Prof. Patryk Oleszczuk della University of Maria Skłodowska-Curie (PL). L'impianto usa principalmente reflui urbani con una limitata influenza da parte dei reflui industriali. I campioni di biochar differiscono per la temperatura di pirolisi alla quale sono stati prodotti (500°C, 600°C e 700°C) e per il tipo di gas carrier utilizzato (N₂ e CO₂). Inoltre, sono stati analizzati anche dei biochar prodotti miscelando in opportune proporzioni gli stessi fanghi di depurazione con una biomassa lignocellulosica (*Salix viminalis*). Il rapporto di mescolamento dei fanghi con la biomassa è di 6:4. In Tabella 2 si riporta un elenco dei biochar analizzati in questo studio con i loro parametri di pirolisi (Kończaka M. et. al 2019).

Nome campione	Temperatura di pirolisi	Gas carrier utilizzato
BCSSL 500°C N ₂	500°C	N ₂
BCSSL 600°C N ₂	600 °C	N ₂
BCSSL 700°C N ₂	700°C	N ₂
BCSSL 500°C CO ₂	500°C	CO ₂
BCSSL 600°C CO ₂	600°C	CO ₂
BCSSL 700°C CO ₂	700°C	CO ₂
BCSSL 500 °C N ₂ 6:4	500°C	N ₂

BCSSL 600°C N₂ 6:4	600°C	N₂
BCSSL 700°C N₂ 6:4	700°C	N₂

Tabella 2 (Kończaka M. et. al 2019) Campioni di biochar sottoposti ad analisi. BCSSL N₂ da fanghi di depurazione (T 500°C, 600°C, 700°C), BCSSL N₂ 6:4 da fanghi di depurazione + biomassa vegetale (T 500°C, 600°C, 700°C), BCSSL CO₂ da fanghi di depurazione (T 500°C, 600°C, 700°C)

2.5. SUOLI TRATTATI CON BIOCHAR

Nel presente studio sono state condotte anche delle analisi sui suoli trattati con biochar applicato a diverse concentrazioni. Nel dettaglio, le analisi sono state condotte sui suoli campionati nelle Aziende Agricole Ganazzoli Filippo Mezzani (Parma), Pavarani SS (Pavarani Paolo), Torrile (Parma) e Dall'Olio Lorenzo e Claudio, Sissa Trecasali (Parma).

2.5.1. LE AZIENDE AGRICOLE

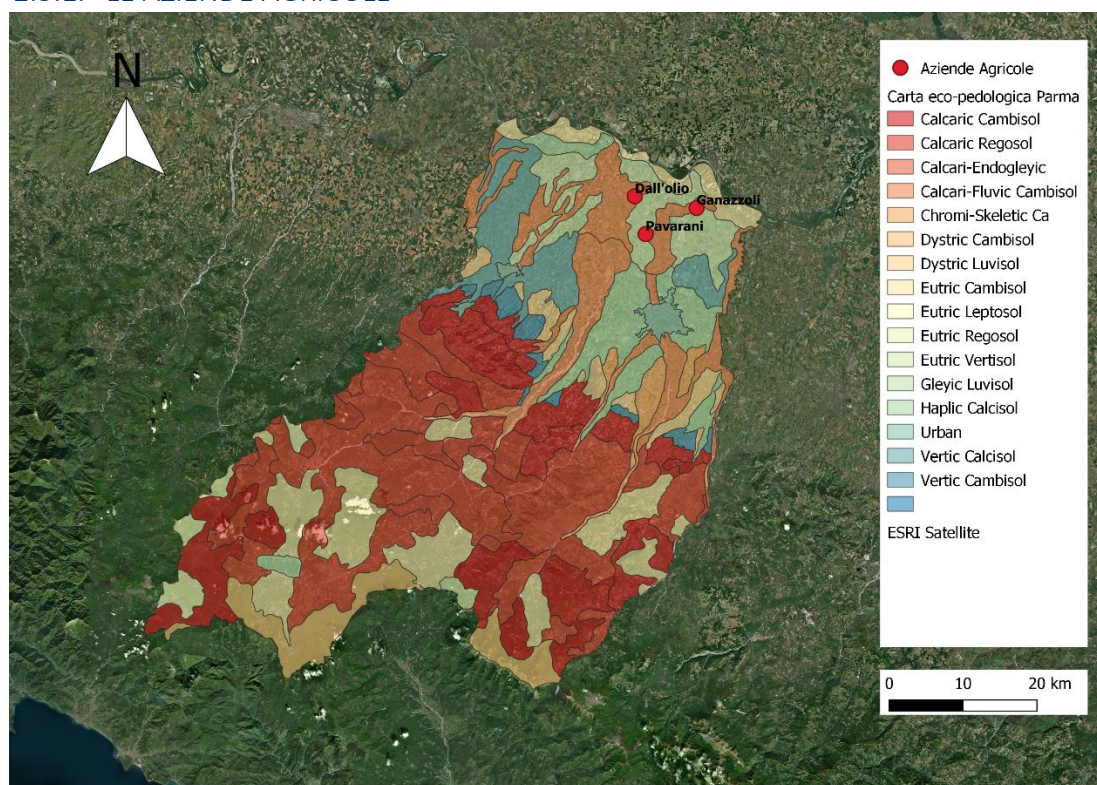


Figura 5 Geolocalizzazione delle Aziende Agricole realizzata con il software GGIS 3.4.4. Sovrapposizione con carta eco-pedologica dal geoportale della Regione Emilia-Romagna (<https://ambiente.regione.emilia-romagna.it/it/geologia/suoli/conoscere-suolo/carte-dei-suoli-emilia-romagna>)

In Figura 5 è presentata la geolocalizzazione delle Aziende Agricole considerate nel presente studio in sovrapposizione con la carta eco-pedologica. Si trovano su terreni ricchi di materia organica grazie alle estese colture foraggere presenti e alla vicinanza di un fiume in grado di apportare materiale argilloso. Le tre Aziende Agricole si trovano in aree con fasce tampone e soggette ai vincoli delle

Zone Vulnerabili ai Nitrati e presentano terreni irrigui nel comprensorio del Consorzio di Bonifica Parmense. L'azienda Ganazzoli coltiva pomodoro, mais dolce, mais da granella, erba medica e ortaggi vari. L'azienda Pavarani coltiva erba medica, mais trinciato ed erbai estivi, mentre l'azienda Dall'Olio coltiva frumento duro, erba medica e pomodoro.

Nei mesi di settembre e ottobre 2016 è stata eseguita la pianificazione delle prove sperimentali presso le tre Aziende Agricole e sono stati progettati e predisposti i diversi schemi di campo secondo uno schema a blocchi randomizzati. Ogni campo agricolo è stato suddiviso in 20 parcelle di dimensioni 5 m x 1,5 m (7,5 mq), nelle quali sono stati sparsi e confrontati quattro differenti dosi di biochar (15 t/ha, 30 t/ha, 45 t/ha e 60 t/ha), con un controllo (tesi testimone) in cui non è stato applicato biochar. Il biochar applicato è stato prodotto utilizzando gli sfalci delle fasce tampone con aggiunta di pellet da legno. Prima di procedere con la distribuzione delle prime colture, si è proceduto con lo spargimento dei sacchetti contenenti le diverse dosi di biochar da applicare. L'interramento del biochar nei primi centimetri di terreno è stato effettuato tramite operazioni di rastrellamento. La prima azienda presso la quale sono avvenute le operazioni di campo è stata l'Azienda Agricola Dall'Olio Lorenzo e Claudio, in cui successivamente si è proceduto con la semina del frumento. In seguito, si è proceduto alle stesse operazioni anche nelle Aziende Agricole Ganazzoli e Pavarani, in cui è stata piantata la coltura del pomodoro.

Nei mesi successivi, prima della messa a coltura dei campi, si è proceduto con la realizzazione dei campionamenti presso le Aziende Agricole. Il campionamento è stato effettuato come segue: in ogni campo sono stati eseguiti 10 carotaggi ad una profondità di 0-30 cm e successivamente le carote raccolte sono state omogeneizzate al fine di ottenere un campione omogeneo da sottoporre ad analisi.

Dal 2017 al 2018 le aziende hanno modificato le colture. Infatti, le aziende Ganazzoli e Pavarani nel 2018 hanno sostituito la coltura del pomodoro e quella del mais foraggio (presente nel 2017) con l'erba medica; l'azienda Dall'Olio ha sostituito il grano tenero con la coltivazione del pomodoro.

Si riporta in Figura 6 lo schema di campo precedentemente descritto nel dettaglio e rappresentativo dei campioni di suoli relativi alle Aziende Agricole Ganazzoli, Dall'Olio e Pavarani. Ad ogni numero (da 1 a 5) corrisponde un trattamento diverso della porzione di suolo con biochar (testimone, 15 t/ha, 30 t/ha, 45 t/ha e 60 t/ha). Il testimone è il controllo, ovvero, il suolo senza alcun trattamento con biochar.

	B	B	B	B	B	B	B
B4	B	5	3	1	2	4	B
B3	B	2	1	5	4	3	B
B2	B	3	2	4	1	5	B
B1	B	4	5	2	3	1	B
	B	B	B	B	B	B	B

Descrizione tesi

Superficie parcella:

5 mt x 1,5 mt (7,5 mq)

1	Testimone
2	15 t/ha
3	30 t/ha
4	45 t/ha
5	60 t/ha

Figura 6 Schema di campionamento dei suoli appartenenti alle Aziende Agricole Dall'Olio, Ganazzoli e Pavarani. B1, B2, B3 e B4 sono le quattro repliche di applicazione del disegno di campionamento. I numeri da 1 a 5 corrispondono ai trattamenti con le diverse dosi di biochar, compreso il testimone (senza trattamento con biochar). In totale sono presenti 20 parcella. (Reggiani, Cornali, and Roberta 2019)

2.5.2. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

In preparazione alle analisi, i campioni sono stati messi ad essiccare per circa 72 ore a temperatura ambiente (Figura 7), omogeneizzati con l'uso di pestello e mortaio e setacciati con un setaccio a 2 mm per eliminare l'eventuale presenza di materiale organico estraneo come radici e foglie (Figura 8).



Figura 7 Suoli analizzati, suddivisi in vaschette di alluminio per l'essiccazione, la setacciatura a 2 mm e la successiva omogeneizzazione con pestello e mortaio



Figura 8 Omogeneizzazione con mortaio e preparazione dei campioni in vial da 40 mL

Sono stati preparati dei campioni singoli e composti. I campioni singoli corrispondono ad un'aliquota di suolo prelevata dalla singola parcella trattata con una delle differenti dosi di biochar. La singola parcella è stata identificata univocamente con un codice ID. Ad esempio, il codice ID 3 corrisponde al campione singolo rappresentativo del trattamento con 15 t/ha di biochar. I campioni composti sono stati preparati miscelando tutti i campioni omogeneizzati che hanno subito lo stesso trattamento in termini di t/ha di biochar (stesso ID contrassegnato sul campione e sullo schema di campo precedentemente illustrato). Ad esempio, per preparare il campione composto corrispondente al trattamento con 30 t/ha di biochar sono stati miscelati i campioni singoli con i

codici ID 2 ,5, 16 e 19 singolarmente corrispondenti al trattamento con 30 t/ha di biochar. Di seguito si riporta una tabella esemplificativa dei campioni composti (Tabella 3). I campioni singoli sono stati utilizzati per l'analisi sul campione solido, mentre quelli composti per l'analisi sugli estratti acquosi.

La preparazione dei campioni singoli e composti è stata replicata allo stesso modo sia per i campioni relativi all'anno di campionamento 2017 sia all'anno 2018. Ogni campione singolo e composto è stato preparato in quattro repliche. Per ciascuno dei due anni sono stati preparati 30 campioni singoli e 15 campioni composti, per un totale di 60 campioni singoli e 30 campioni composti.

ID	CAMPIONE COMPOSITO
6 – 12 – 15 – 17	Dall'Olio Testimone
3 – 7 – 9 – 13	Dall'Olio 15 t/ha
2 – 5 – 16 – 19	Dall'Olio 30 t/ha
1 – 10 – 14 – 20	Dall'Olio 45 t/ha
4 – 8 – 11 – 18	Dall'Olio 60 t/ha
6 – 12 – 15 – 17	Pavarani Testimone
3 – 7 – 9 – 13	Pavarani 15 t/ha
2 – 5 – 16 – 19	Pavarani 30 t/ha
1 – 10 – 14 – 20	Pavarani 45 t/ha
4 – 8 – 11 – 18	Pavarani 60 t/ha
6 – 12 – 15 – 17	Ganazzoli Testimone
3 – 7 – 9 – 13	Ganazzoli 15 t/ha
2 – 5 – 16 – 19	Ganazzoli 30 t/ha
1 – 10 – 14 – 20	Ganazzoli 45 t/ha
4 – 8 – 11 – 18	Ganazzoli 60 t/ha

Tabella 3 Campioni composti. La miscelazione di quattro campioni singoli contrassegnati con lo stesso ID, rappresentativi dello stesso trattamento in termini di t/ha di biochar, forma un campione composto

3. METODI

3.1. ANALISI DEL CARBONIO ORGANICO DISCIOLTO (DOC)

È stato misurato il contenuto di carbonio organico disciolto (DOC) negli estratti acquosi dei biochar e dei suoli trattati con biochar.

Gli estratti acquosi dei biochar sono stati preparati pesando esattamente 2 g di biochar e vi sono stati aggiunti 20 mL di acqua deionizzata. I campioni sono stati posti in agitatore per 72 ore a temperatura ambiente. Successivamente i campioni sono stati centrifugati in una centrifuga NEYA 8 basic ventilata a 4000 rpm per 8 minuti e filtrati con una siringa e un filtro PTFE HP da 0.45 μm . I campioni sono stati conservati in frigorifero a + 4°C in attesa delle analisi.

Per le estrazioni acquose dei campioni di suolo sono stati preparati dei campioni compositi, come precedentemente descritto. 1 g di ciascun campione omogeneizzato e con lo stesso trattamento è stato pesato e inserito in un vial aggiungendo 40 mL di acqua deionizzata, per un totale di 4 g per ogni campione composito. Poi è stata seguita la stessa procedura descritta precedentemente per effettuare l'estrazione della soluzione acquosa.

La misura del DOC è stata eseguita con un analizzatore TOC-L Shimadzu. Lo strumento sviluppa un'ossidazione catalitica a 680°C che è in grado di decomporre composti organici e macromolecole e lavora con un metodo di rivelazione NDIR (nondispersive infrared sensor). Per l'analisi è stata utilizzata la funzione di autodiluizione dei campioni.

L'analisi quantitativa è stata effettuata attraverso la realizzazione di una curva di calibrazione a quattro punti, da 5 a 50 mg/L. È stata preparata la soluzione di calibrazione utilizzando come standard ftalato di potassio in acqua bidistillata ad una concentrazione di 1 g/L (1000 ppm). Ogni punto della calibrazione corrisponde a un batch di tre misure mediate tra di loro. In figura si riporta il grafico della curva di calibrazione preparata per l'analisi quantitativa (Figura 9).

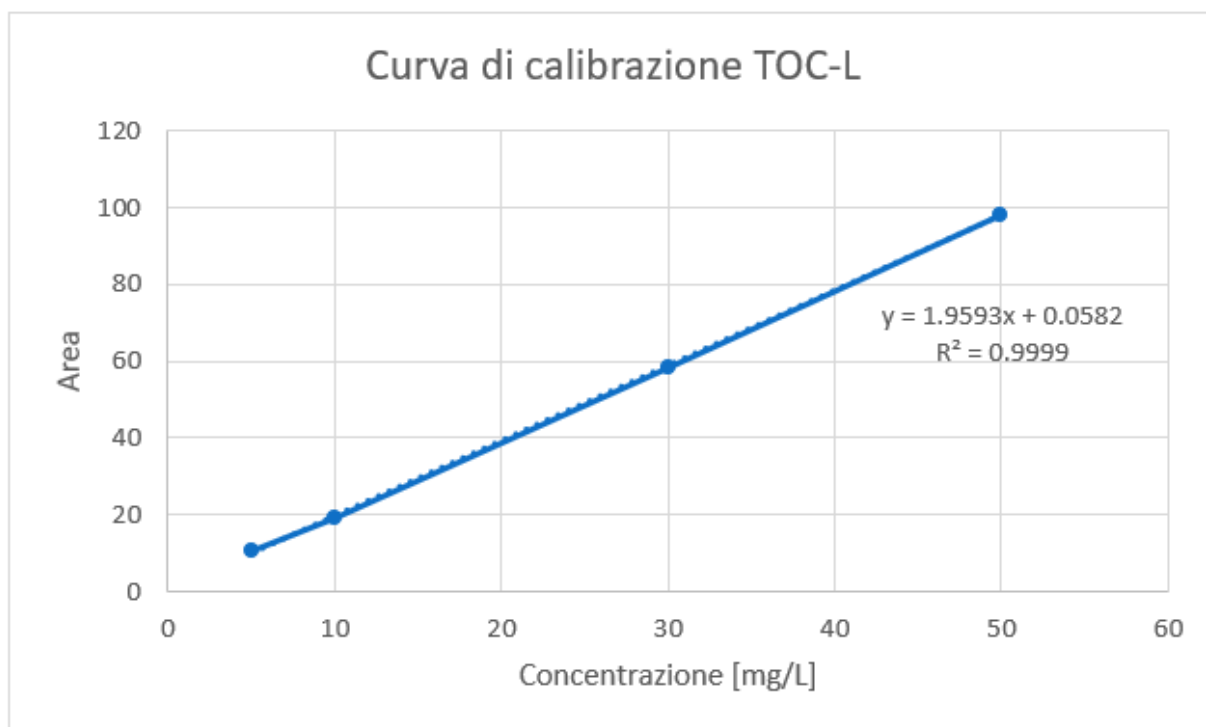


Figura 9 Curva di calibrazione a quattro punti (da 5 a 50 mg/L) per l'analisi degli estratti acquosi dei biochar e dei suoli trattati con biochar realizzata con soluzione di calibrazione di ftalato di potassio in acqua bidistillata alla concentrazione di 1 g/L. A destra del grafico, equazione della retta e R².

I campioni analizzati sono stati sottoposti ad autodiluizione e ogni misura di concentrazione effettuata corrisponde alla media aritmetica di un batch di tre misure eseguite dallo strumento. Sono state in questo modo ottenute le concentrazioni di carbonio organico disciolto (DOC) negli estratti acquosi, espresse in mg/L.

Per ogni estratto acquoso dei biochar e dei suoli trattati con biochar le concentrazioni di carbonio organico disciolto espresse in mg L⁻¹ sono state convertite in contenuto di carbonio organico solubile in acqua (WSOC – Water Soluble Organic Carbon) espresso in mg g⁻¹ secondo la formula di (Jamieson et al. 2014):

$$WSOC = V \times C / M$$

Dove V è il volume di acqua (L) aggiunta in ogni campione, C è la concentrazione di DOC espressa in mg L⁻¹ presente nel campione e M è la massa (g) di biochar o di suolo in ogni vial.

3.2. CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE ORGANICO DISCIOLTO (DOM):

SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE E

SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM)

Per caratterizzare la frazione organica solubile del biochar e dei suoli trattati con biochar sono state indagate le caratteristiche chimiche del materiale organico disciolto (DOM) attraverso le analisi di assorbimento molecolare e fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione.

Gli estratti acquosi dei biochar e dei suoli sono stati sottoposti ad analisi spettroscopica di assorbimento molecolare UV-visibile e successivamente ad analisi di spettroscopia di fluorescenza a matrice di emissione - eccitazione (EEM).

3.2.1. SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE

Le analisi di assorbimento molecolare sono state condotte utilizzando uno spettrofotometro Cary – Series UV-vis Spectrophotometer di Agilent Technologies entro uno spettro di 200-800 nm con 1 nm di incremento, in cuvette di quarzo da 1 cm.

Prima di ogni analisi è stata effettuata una correzione della linea di base utilizzando acqua bidistillata come bianco. Prima di essere sottoposti ad analisi, i campioni sono stati portati a temperatura ambiente. Le misure relative ai bianchi di riferimento sono state sottratte alle misure di assorbanza ottenute da ciascun campione. Per ogni lunghezza d'onda (λ) è stato calcolato il coefficiente di assorbanza a (m^{-1}) secondo la seguente formula:

$$a_{\lambda} = 2.303 A_{\lambda} / l_L$$

dove A_{λ} è l'assorbanza e l_L è il cammino ottico espresso in metri costituito dallo spessore della cuvetta in cui è stato inserito il campione attraversato dal raggio luminoso (0.01 m).

Per stimare l'aromaticità del DOM è stata calcolata una specifica assorbanza chiamata $SUVA_{254}$ ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$) secondo la seguente formula:

$$SUVA_{254} = a_{254} / DOC$$

dove a_{254} è il coefficiente di assorbanza misurato alla lunghezza d'onda di 254 nm (m^{-1}) rappresentativo del contenuto aromatico del materiale organico disciolto e DOC è la concentrazione di carbonio organico disciolto ($mg\ L^{-1}$) ottenuta con l'analisi al TOC-L.

3.2.2. SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM)

Le misure di fluorescenza delle componenti del materiale organico disciolto sono state eseguite con uno spettrofluorimetro Fluoromax Horiba Scientific, usando cuvette di quarzo da 1 cm, con un range

di lunghezza d'onda di eccitazione da 220 a 500 nm ad un incremento di 5 nm e con un range di lunghezza d'onda di emissione da 280 a 600 nm ad un incremento di 5 nm. Prima dell'analisi i campioni sono stati portati a temperatura ambiente.

L'interpretazione qualitativa degli spettri di fluorescenza ottenuti con l'analisi in matrice di emissione-eccitazione è stata eseguita con il supporto del software MATLAB R2019a (MathWorks) seguendo parte delle procedure descritte in letteratura (Bro 1997), (Murphy et al. 2013), (Stedmon and Bro 2008).

3.3. ANALISI DEL CARBONIO TOTALE E DEL CARBONIO INORGANICO NEI SUOLI

È stato analizzato il contenuto di carbonio totale (TC) ed inorganico (IC) nei suoli trattati con biochar mediante il metodo EN-15936. Per questa analisi sono stati utilizzati i campioni singoli e non quelli compositi.

Per effettuare l'analisi è stato utilizzato un analizzatore SSM-5000° Shimadzu (Solid Sample Module) con moduli separati per l'analisi del carbonio totale e del carbonio inorganico. L'analisi del carbonio totale viene eseguita direttamente sul campione inserito tal quale nella fornace che lavora ad una temperatura di 900°C. Il modulo per l'analisi del carbonio inorganico, invece, è composto da una fornace che lavora a 200°C e l'analisi viene eseguita dopo l'insufflazione di acqua acidificata al 4% con H₃PO₄. Lo strumento è dotato di un sistema di rilevazione della CO₂ liberata dal campione che lavora in IR (rilevatore a infrarossi). L'analisi del carbonio organico è eseguibile indirettamente per differenza tra i valori di carbonio totale e di carbonio inorganico. Lo strumento restituisce un dato di concentrazione del carbonio espresso in percentuale in peso.

L'analisi quantitativa è stata eseguita attraverso la realizzazione di una curva di calibrazione. Sono state realizzate due curve di calibrazione differenti per i due moduli. Per il modulo IC-SSM (Inorganic Carbon - Solid Sample Module) è stata realizzata una curva di calibrazione con quattro punti (da 5 a 50 mg/L) utilizzando una soluzione di calibrazione preparata in acqua bidistillata con lo standard carbonato di sodio anidro (Na₂CO₃ H₂O) alla concentrazione di 1 g/L (1000 ppm). Per il modulo TC-SSM (Total Carbon – Solid Sample Module) è stata realizzata una curva di calibrazione analoga a quella per il modulo IC-SSM, ma preparando una soluzione di calibrazione in acqua bidistillata alla concentrazione di 1 g/L (1000 ppm) utilizzando glucosio (C₆H₁₂O₆) come standard per la calibrazione.

Sono stati pesati circa 150 mg di ogni campione, posti all'interno di appositi crogioli in ceramica e ricoperti con lana di quarzo. Ciascun campione è stato inserito tal quale, ma per l'analisi del carbonio inorganico il modulo IC-SSM prevede l'insufflazione di H₃PO₄, come precedentemente descritto.

3.4. ANALISI HS-SPME/GC-MS

Al fine di ottenere una valutazione qualitativa dei composti organici volatili (VOCs) che si generano durante il processo di pirolisi e che si inseriscono nella struttura porosa del biochar, è stato utilizzato un metodo basato sulla micro-estrazione in fase solida denominato Head Space Solid Phase Micro Extraction (HS-SPME, micro-estrazione in fase solida in spazio di testa) accoppiato ad un sistema di gas cromatografia – spettrometria di massa (GC-MS).

La micro-estrazione in fase solida è una tecnica di estrazione che si opera in assenza di solventi (solvent free) per l'analisi di composti in traccia in matrici complesse, come il biochar. La temperatura è un parametro chiave per questo tipo di analisi.

1 g di ciascun campione di biochar BCSSL è stato pesato esattamente in vial per spazio di testa da 20 mL e sono stati aggiunti 5 µL di fenolo deuterato 1000 ppm e 5 µL di *o*-eugenolo 1000 ppm in metanolo (standard interni). I vial sono stati posizionati su una piastra riscaldante alla temperatura di 150°C per un tempo di 30 minuti esponendo la fibra Car-PDMS (Carboxen – polydimethylsiloxane) ai vapori che si generano per riscaldamento del campione solido. In questa fase si verifica l'assorbimento dei VOCs sulla fibra esposta. La stessa procedura è stata applicata per l'analisi di un bianco procedurale (solo fenolo deuterato e *o*-eugenolo).

Dopo 30 minuti di estrazione, la fibra Car-PDMS (Carboxen – polydimethylsiloxane) è stata inserita nell'iniettore in modalità splitless di un gas cromatografo Agilent 7820°, in cui precedentemente è stato inserito il liner SPME, interfacciato a uno spettrometro di massa a quadrupolo Agilent 5977E. Gli analiti sono stati desorbiti per 15 minuti a 250°C e la separazione è avvenuta con una colonna in polietilenglicole modificata con acido nitrotetralico ad alta polarità (Agilent DB-FFAP, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm), con elio fase mobile a 1 mL/min. La rivelazione degli analiti è stata effettuata con uno spettrometro di massa a quadrupolo Agilent 5977E. L'acquisizione è stata eseguita con ionizzazione elettronica (EI) a 70 eV, in modalità *full scan* (1 scan/s) nell'intervallo di massa 40-350 m/z.

L'identificazione dei composti è stata effettuata attraverso la corrispondenza degli spettri di massa forniti dalla libreria (NIST) e dal confronto con alcuni dati di letteratura.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. BIOCHAR

4.1.1. CARBONIO ORGANICO DISCIOLTO (DOC)

Si riportano in Tabella 4 le concentrazioni medie di DOC (*dissolved organic carbon*) dei biochar BCSSL. Le concentrazioni di WSOC (*water soluble organic carbon*), calcolate secondo la formula descritta nei paragrafi precedenti, sono state riportate in grafici ad istogramma per evidenziare le differenze riscontrate tra i biochar (Figura 10, Figura 11, Figura 12).

Le concentrazioni di DOC misurate negli estratti acquosi dei biochar sono dello stesso ordine di grandezza di quelle riportate da (Kończaka et. al 2019) che hanno analizzato gli stessi campioni. Ad eccezione delle concentrazioni di DOC misurate negli estratti acquosi dei biochar prodotti con CO₂, che risultano maggiori di quelle riportate nello studio sopra citato.

	Mean DOC (n=2) [mg/L]	SD
BCSSL 500 N2	24,79	1,99
BCSSL 600 N2	11,59	3,09
BCSSL 700 N2	9,18	0,02
BCSSL 500 6:4 N2	39,16	25,24
BCSSL 600 6:4 N2	12,73	8,38
BCSSL 700 6:4 N2	15,73	3,61
BCSSL 500 CO2	58,27	16,56
BCSSL 600 CO2	31,80	2,17
BCSSL 700 CO2	22,44	17,83

Tabella 4 Concentrazioni di DOC [mg/L] negli estratti acquosi dei biochar BCSSL e deviazione standard (SD)

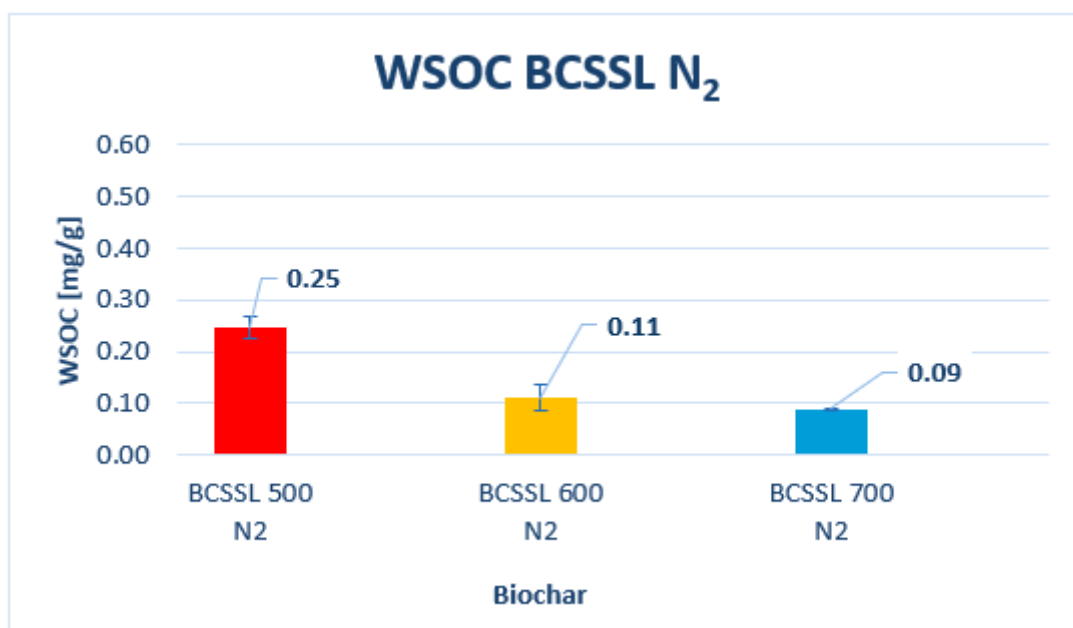


Figura 10 Concentrazioni di WSOC negli estratti acquosi dei biochar BCSSL N₂ espresse in [mg/g]. Da sinistra, BCSSL N₂ 500°C, BCSSL N₂ 600 °C, BCSSL N₂ 700°C

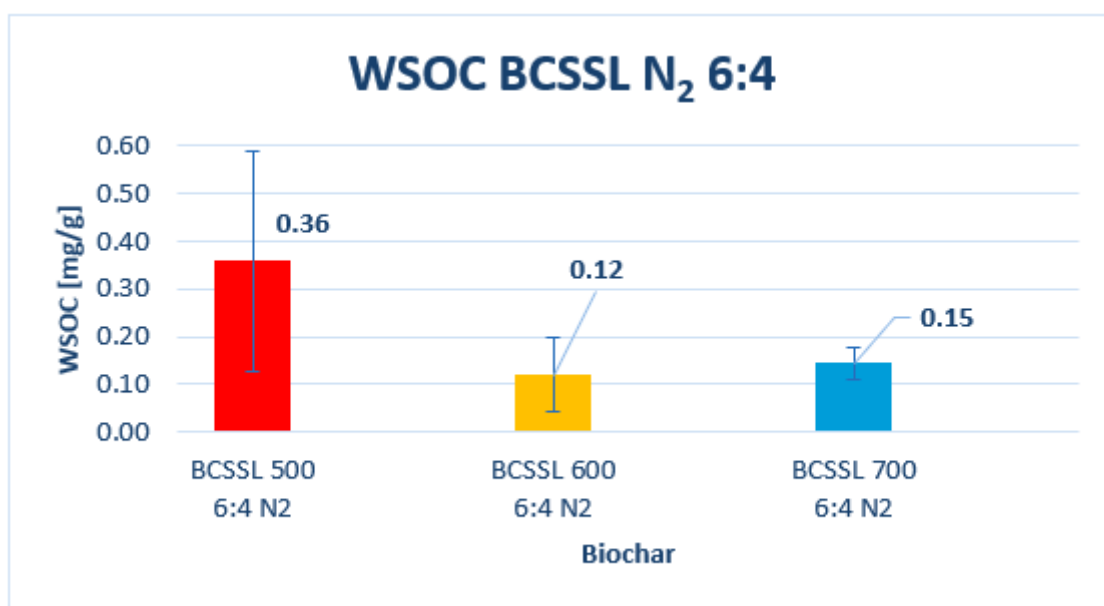


Figura 11 Concentrazioni di WSOC negli estratti acquosi dei biochar BCSSL N₂ 6:4 espresse in [mg/g]. Da sinistra, BCSSL N₂ 6:4 500°C, BCSSL N₂ 6:4 600°C, BCSSL N₂ 6:4 700°C

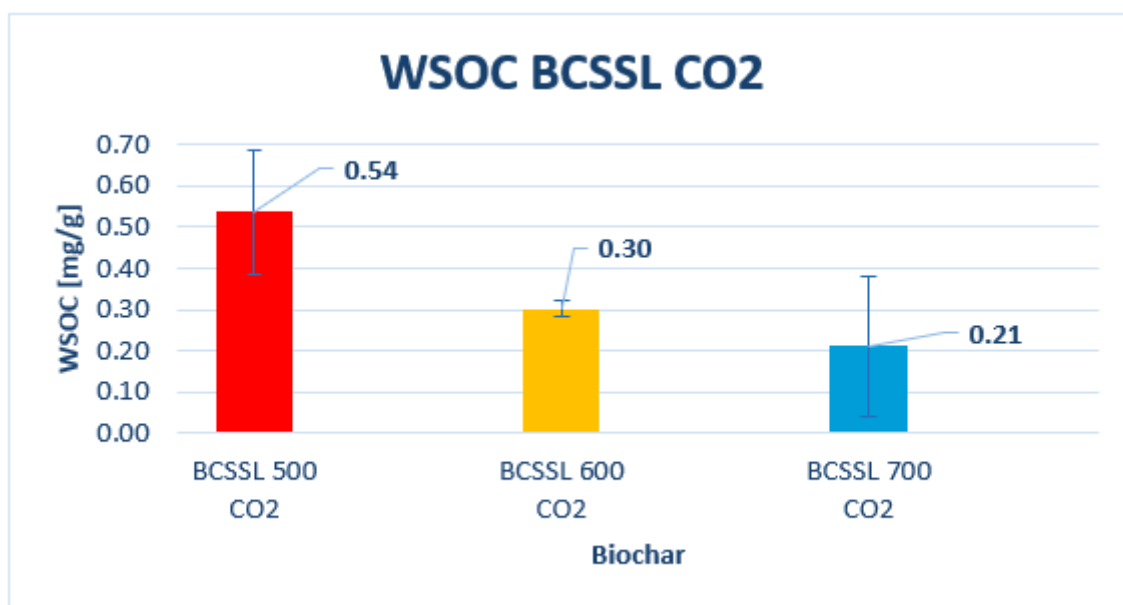


Figura 12 Concentrazioni di WSOC negli estratti acquosi dei biochar BCSSL CO₂ espresse in [mg/g].
Da sinistra, BCSSL CO₂ 500°C, BCSSL CO₂ 600°C, BCSSL CO₂ 700°C

Le concentrazioni di WSOC negli estratti acquosi dei biochar presentano delle differenze legate alla temperatura di pirolisi, al tipo di *feedstock* e al gas di trasporto utilizzati. Si nota che all'aumentare della temperatura di pirolisi le concentrazioni tendono a diminuire. Le deviazioni standard (SD) di alcune misure di concentrazione risultano elevate, rendendo incerta la linearità dell'andamento osservato. La diminuzione del DOC all'aumentare della temperatura di pirolisi è un dato che è stato riscontrato anche in precedenti studi, come quelli condotti da (Wei et al. 2019), (C.-H. Liu et al. 2019), (Uchimiya, Hiradate, and Antal 2015). Questo risultato potrebbe essere spiegato dal fatto che i composti organici labili sono sottoposti a decomposizione e trasformazione sempre crescenti all'aumentare della temperatura di pirolisi, per cui ciò che rimane nel biochar è la frazione più stabile del carbonio organico che tende meno ad andare in soluzione. Oppure, secondo (C.-H. Liu et al. 2019), questo andamento potrebbe essere spiegato dal fatto che all'aumentare della temperatura di pirolisi il carbonio tende ad essere convertito in CO o CO₂ riducendo così le concentrazioni finali di DOC.

Il contenuto totale di DOC varia anche a seconda del tipo di biomassa di partenza. Si osserva che i biochar prodotti utilizzando solo fanghi di depurazione presentano concentrazioni di DOC in media inferiori rispetto ai biochar prodotti utilizzando un mix di fanghi di depurazione e biomassa vegetale. Questo potrebbe essere dovuto alle differenze nella composizione chimica della biomassa di partenza, come già riscontrato da (C.-H. Liu et al. 2019). Dunque, si osserva che l'aggiunta di biomassa vegetale ai fanghi di depurazione in presenza di N₂ durante la pirolisi in generale aumenta

le concentrazioni di DOC rispetto al solo utilizzo di fanghi di depurazione come *feedstock* di partenza. Il più elevato contenuto di DOC potrebbe essere correlato all'incorporazione di lignina e cellulosa che determina un aumento di carbonio nel biochar finale (Magdalena Kończaka, Patryk Oleszczuk, * 2018).

Sono evidenti delle differenze nelle concentrazioni di DOC nei biochar prodotti utilizzando N₂ e CO₂. I biochar prodotti utilizzando CO₂ come gas di trasporto presentano concentrazioni di DOC più elevate rispetto ai biochar prodotti con N₂. (Magdalena Kończaka, Patryk Oleszczuk, * 2018) ha evidenziato che la pirolisi dei fanghi di depurazione in presenza di CO₂ per produrre biochar riduce significativamente il pH e l'EC rispetto ai biochar prodotti in presenza di N₂. Valori elevati di pH e di EC (conducibilità elettrica) potrebbero essere responsabili di qualche potenziale effetto avverso del biochar sulla comunità microbica dei suoli. Per questo motivo, una riduzione di questi parametri grazie all'utilizzo di CO₂ durante la pirolisi potrebbe essere utile per ottenere un biochar che può essere applicato ai suoli anche a concentrazioni elevate. Inoltre, sostituire N₂ con la CO₂ durante il processo di pirolisi potrebbe rappresentare una valida metodologia per sfruttare la CO₂ di origine antropica. Nei biochar prodotti utilizzando CO₂ come gas di trasporto le concentrazioni di DOC sono significativamente più alte e per questo è importante indagare le caratteristiche del materiale organico disciolto e i meccanismi di interazione di questo con i suoli in cui il biochar viene applicato (mobilizzazione di contaminanti, formazione di complessi metallici, disponibilità di carbonio per la comunità microbica). Tuttavia, le deviazioni standard delle misure di concentrazione relative ai biochar prodotti con CO₂ risultano elevate e perciò valori così alti di concentrazione potrebbero non essere reali.

I risultati ottenuti sulle concentrazioni di DOC rilasciate dai biochar dimostrano che la temperatura di pirolisi, il tipo di biomassa e il gas di trasporto influenzano le proprietà del biochar e, conseguentemente, la quantità di DOM rilasciato in soluzione. Questo aspetto risulta importante nel momento in cui si considera che questi biochar potrebbero essere utilizzati nei suoli come ammendanti e per il sequestro di carbonio.

Si è mostrato che le concentrazioni di DOC diminuiscono all'aumentare della temperatura di pirolisi. Questo è indice del fatto che i biochar prodotti a temperature più elevate sono anche i più stabili e recalcitranti alla degradazione. Dunque, se si pensa ad un'applicazione di questi biochar nei suoli per il sequestro di carbonio in forma stabile, i biochar prodotti oltre i 500°C potrebbero essere i più indicati a tale scopo.

Si è mostrato che utilizzare un mix di fanghi di depurazione e biomassa vegetale quando la pirolisi viene condotta con N₂ potrebbe produrre biochar con una maggiore tendenza a rilasciare carbonio organico in soluzione rispetto al solo utilizzo di fanghi di depurazione.

4.1.2. SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE

Sono mostrati in Figura 13 gli spettri di assorbimento molecolare UV-visibile degli estratti acquosi dei biochar BCSSL.

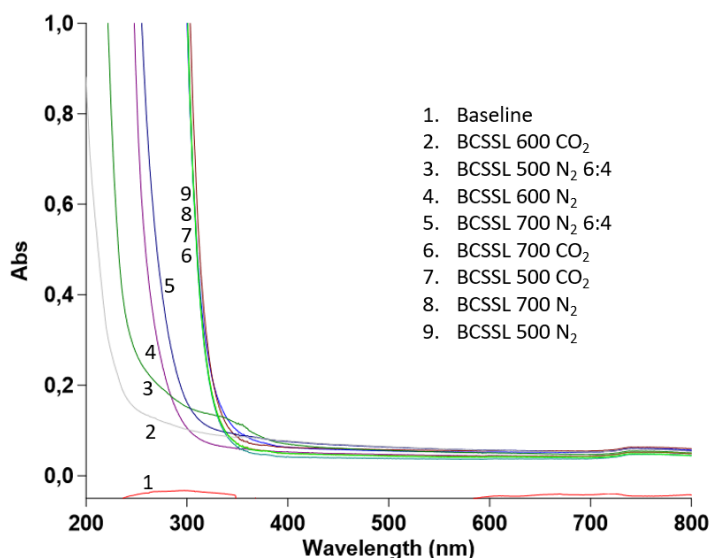


Figura 13 Spettro di assorbimento molecolare UV-visibile dei biochar BCSSL. Presenti sull'asse delle ascisse la lunghezza d'onda espressa in nm e sull'asse delle ordinate i valori di assorbanza. In rosso (numero 1) la linea di base.

Lo spettro di assorbimento molecolare UV-visibile di tutti gli estratti acquosi dei biochar mostra una diminuzione dell'assorbanza all'aumentare della lunghezza d'onda (da 200 nm a 800 nm). Questo risultato risulta essere in linea con quanto riscontrato in letteratura da precedenti studi su altri tipi di biochar e suoli trattati con biochar (C.-H. Liu et al. 2019), (Zhang and He 2015), (Wei et al. 2019).

I valori di assorbanza sono stati messi in relazione alle concentrazioni di DOC, attraverso il calcolo di una specifica assorbanza detta SUVA₂₅₄. In Tabella 5, Tabella 6 e Tabella 7 si riportano i valori di assorbanza, il coefficiente di assorbanza, e i valori di SUVA₂₅₄ calcolati alla lunghezza d'onda di 254 nm normalizzando i dati rispetto alle concentrazioni di DOC misurate nei campioni di biochar.

	Wavelength [nm]	Abs	a [m ⁻¹]	DOC [mg L ⁻¹]	SUVA ₂₅₄ [L mg ⁻¹ m ⁻¹]
BCSSL 500 N2	254	0,17	38,63	24,79	1,56
BCSSL 600 N2	254	0,73	168,80	11,59	14,57
BCSSL 700 N2	254	1,51	348,73	9,18	38,01

Tabella 5 Assorbanza, coefficiente di assorbanza, SUVA₂₅₄ dei biochar BCSSL N₂

	Wavelength [nm]	Abs	a [m ⁻¹]	DOC [mg L ⁻¹]	SUVA ₂₅₄ [L mg ⁻¹ m ⁻¹]
BCSSL 500 N2 6:4	254	0,21	48,46	39,16	1,24
BCSSL 600 N2 6:4	254	0,29	67,43	12,73	5,30
BCSSL 700 N2 6:4	254	0,69	159,74	15,73	10,16

Tabella 6 Assorbanza, coefficiente di assorbanza, SUVA₂₅₄ dei biochar BCSSL N₂ 6:4

	Wavelength [nm]	Abs	a [m ⁻¹]	DOC [mg L ⁻¹]	SUVA ₂₅₄ [L mg ⁻¹ m ⁻¹]
BCSSL 500 CO2	254	0,30	69,79	58,27	1,20
BCSSL 600 CO2	254	0,17	38,33	31,80	1,21
BCSSL 700 CO2	254	1,47	338,29	22,44	15,08

Tabella 7 Assorbanza, coefficiente di assorbanza, SUVA₂₅₄ dei biochar BCSSL CO₂

I dati mostrano un aumento dei valori di SUVA₂₅₄ all'aumentare della temperatura di pirolisi. Più alti sono i valori di SUVA₂₅₄, maggiore è il contenuto aromatico del DOM. Ne deriva, quindi, che l'aromaticità del DOM stimata attraverso il calcolo della SUVA₂₅₄ aumenta quando la temperatura di pirolisi aumenta da 500°C a 700°C.

Si osserva, inoltre, che il tipo di *feedstock* di partenza determina una differenza nei valori di SUVA₂₅₄. Risulta evidente che i biochar prodotti utilizzando N₂ ma derivanti da un mix di fanghi di depurazione e biomassa vegetale mostrano valori di SUVA₂₅₄ inferiori rispetto a quelli prodotti nelle stesse condizioni di pirolisi ma esclusivamente da fanghi di depurazione. Questo porterebbe a concludere che aggiungere biomassa vegetale ai fanghi di depurazione quando la pirolisi viene condotta utilizzando N₂ come gas di trasporto diminuisce l'aromaticità del DOM. I valori di SUVA₂₅₄ dei biochar prodotti con CO₂ risultano inferiori sia ai valori di SUVA₂₅₄ dei biochar prodotti utilizzando N₂ sia a quelli dei biochar prodotti con N₂ e un mix di fanghi di depurazione e biomassa vegetale.

In definitiva, i valori di SUVA₂₅₄ dei differenti tipi di biochar sono diversi tra loro, dimostrando che le proprietà chimiche del DOM derivante dal biochar sono influenzate dalla temperatura di pirolisi, dal tipo di biomassa di partenza e dal gas di trasporto utilizzato.

4.1.3. SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM)

Si riportano di seguito, dalla Figura 14 alla Figura 16, i risultati ottenuti dall'analisi allo spettrofluorimetro dei biochar BCSSL. I dati numerici che si ottengono da questa analisi sono sotto forma di matrice, ma vengono riassunti in grafici che evidenziano le componenti fluorescenti del DOM e in cui nell'asse delle ordinate ci sono le lunghezze d'onda di eccitazione (Ex Wavelength) e nell'asse delle ascisse le lunghezze d'onda di emissione (Em Wavelength) espresse in nm.

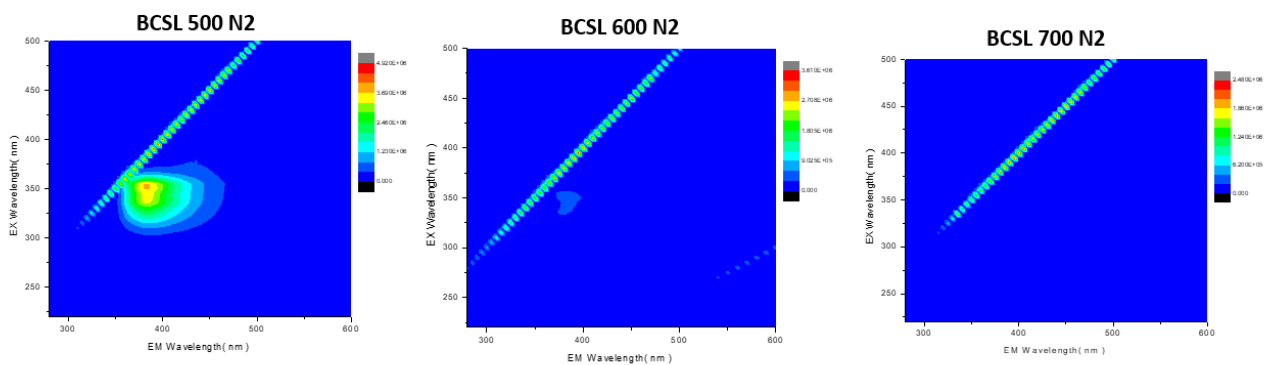


Figura 14 Spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei biochar BCSSL 500°C N₂, 600°C N₂, 700°C N₂. La scala d'intensità di fluorescenza è la medesima per tutti e tre i grafici. Il massimo d'intensità di fluorescenza, rappresentato dal colore rosso, è di 4,920 x 10⁶

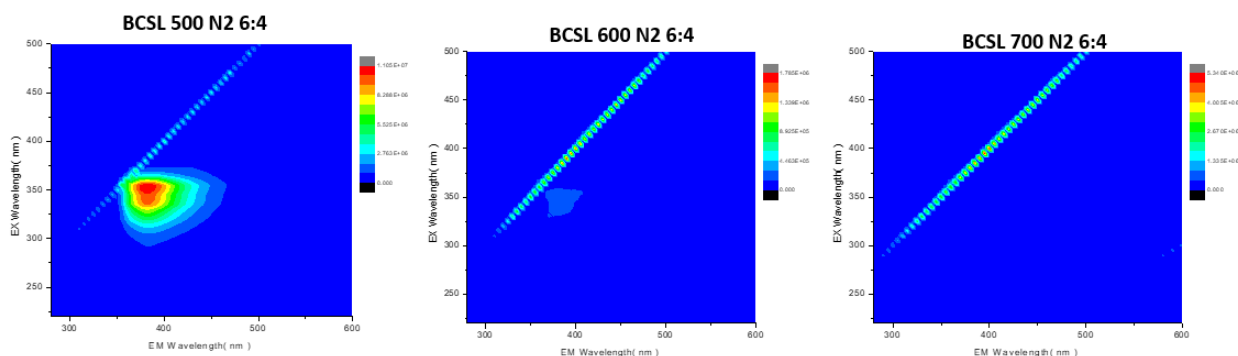


Figura 15 Spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei biochar BCSL 500°C N₂ 6:4, 600°C N₂ 6:4, 700°C N₂ 6:4. La scala d'intensità di fluorescenza è la medesima per tutti e tre i grafici. Il massimo d'intensità di fluorescenza, rappresentato dal colore rosso, è di $1,105 \times 10^7$

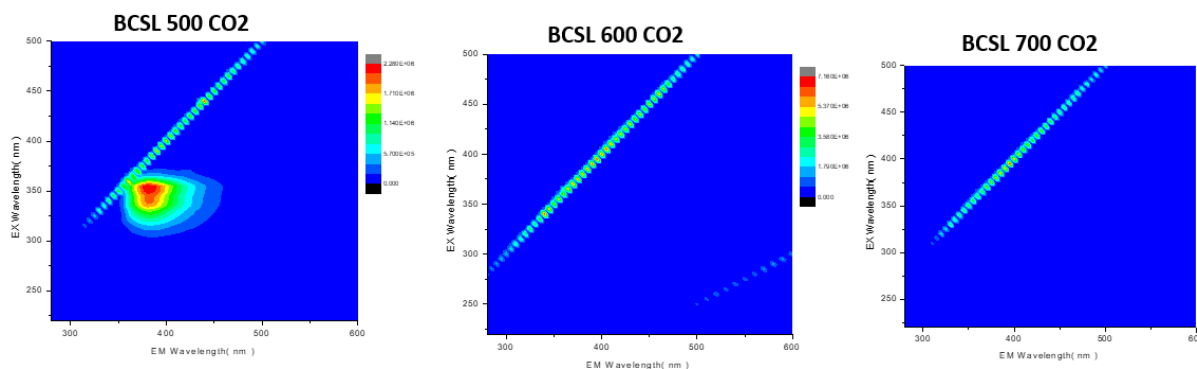


Figura 16 Spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei biochar BCSL 500 CO₂, 600 CO₂, 700 CO₂. La scala d'intensità di fluorescenza è la medesima per tutti e tre i grafici. Il massimo d'intensità di fluorescenza, rappresentato dal colore rosso, è di $2,28 \times 10^6$

Gli spettri di fluorescenza ottenuti dall'analisi in matrice di emissione-eccitazione mostrano risultati confrontabili con quelli riportati da (Jamieson et al. 2014), (Wu et al. 2019).

Attraverso il confronto con alcuni studi simili riassunti da (Li et al. 2017), sono state individuate alcune componenti principali del DOM rilasciato dai biochar. Le principali componenti riscontrate sono riconoscibili in quanto presentano dei picchi di fluorescenza a:

- 340 nm di eccitazione con una lunghezza d'onda di emissione di 426 nm (sostanze umiche UVC+UVA)
- 395 nm di eccitazione con una lunghezza d'onda di emissione di 474 nm (sostanze umiche ad alto peso molecolare)
- 280 nm e 518 di eccitazione (due picchi) con una lunghezza d'onda di emissione di 590 nm (sostanze umiche)
- 300 nm e 378 nm di eccitazione (due picchi) con una lunghezza d'onda di emissione di 490 nm (sostanze umiche a basso peso molecolare)

All'aumentare della temperatura di pirolisi le componenti associabili a sostanze umiche diminuiscono l'intensità di fluorescenza. Questo è in accordo con quanto riportato da (Jamieson et al. 2014), secondo cui le sostanze umiche, composte principalmente da polifenoli e altre strutture aromatiche, subiscono decomposizione a temperature di pirolisi elevate.

La distribuzione delle principali componenti del DOM individuate cambia con l'aumentare della temperatura di pirolisi da 500°C a 700°C. Il DOM rilasciato dai biochar prodotti con CO₂ mostrano intensità di fluorescenza minori rispetto agli altri biochar.

I risultati mostrano che la componente fluorescente è una parte importante del DOM derivante dal biochar e che la distribuzione delle componenti del DOM varia con la temperatura di pirolisi e il tipo di atmosfera.

4.1.4. HS-SPME/GC-MS: ANALISI QUALITATIVA

Si riporta in Figura 17 uno dei cromatogrammi ottenuti dall'analisi HS-SPME/GC-MS dei biochar BCSSL.

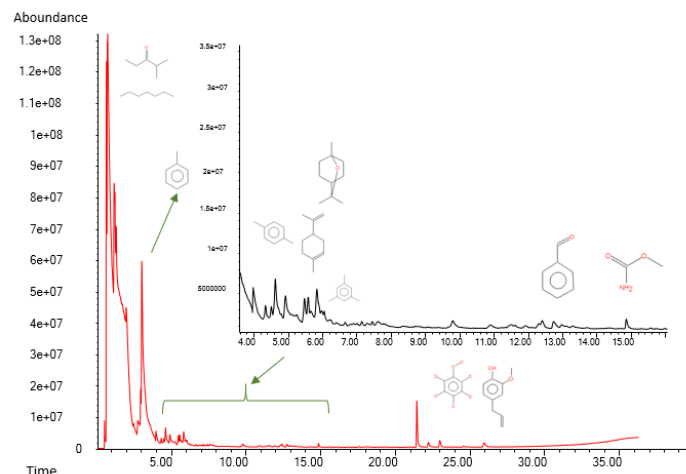


Figura 17 Cromatogramma da analisi HS-SPME/GC-MS del biochar BCSL 500°C N₂. È mostrato il pattern dei VOCs più rilevanti entro il tempo di 4.00 e 15.00 minuti

La parte iniziale del cromatogramma presenta una sequenza di picchi relativi ai composti volatili (C₄ – C₇). Le analisi condotte sui bianchi confermano che questi composti non sono presenti nella vetreria e nei reagenti utilizzati per la procedura analitica. Più avanti nel cromatogramma sono visibili dei composti che sono legati alla biomassa di partenza, ovvero, i fanghi di depurazione. La molteplicità di composti osservabili dipende dalla grande variabilità della composizione dei fanghi di depurazione di partenza. Si tratta, infatti, di rifiuti principalmente urbani che possono comprendere, seppur in traccia, prodotti per la cura della persona, detergenti per uso domestico, cosmetici e additivi per cibi. Gli stessi composti rilevati nei campioni di biochar derivanti dai fanghi di depurazione sono stati rilevati con lo stesso tipo di analisi e sullo stesso tipo di materiale da (Kotowska, Żalikowski, and Isidorov 2012). Nella sequenza cromatografica sono visibili anche composti aromatici che non sono collegati con il tipo di biomassa iniziale, ma correlabili alla loro carbonizzazione, come benzene, toluene, xilene e benzaldeide.

Osservando anche gli altri cromatogrammi ottenuti, si evince che il numero di composti rilevati con questa tecnica analitica diminuisce con l'aumentare del grado di carbonizzazione (da 500°C a 700°C). Questo risulta in linea con quanto ottenuto dallo stesso tipo di analisi da (Ghidotti, Fabbri, and Hornung 2017).

Attraverso l'analisi HS-SPME/GC-MS sono stati identificati alcuni composti volatili rilasciati dai biochar. Si tratta di un metodo che non richiede alcun tipo di solvente (*solvent free*) e la cui applicazione si è rivelata in grado di identificare composti volatili derivanti dai fenomeni di ricondensazione dei vapori durante il processo di pirolisi.

4.2. SUOLI TRATTATI CON BIOCHAR

4.2.1. ANALISI DEL CARBONIO TOTALE E DEL CARBONIO INORGANICO

Dalla Tabella 8 alla Tabella 10 sono riassunti i risultati dell'analisi del carbonio totale (TC) e del carbonio inorganico (IC), espressi in percentuale in peso, effettuate sui suoli delle Aziende Agricole Dall'Olio, Pavarani e Ganazzoli sia dell'anno 2017 sia dell'anno 2018. Per differenza tra il carbonio totale ed il carbonio inorganico è stato calcolato anche il contenuto di carbonio organico totale (TOC). I dati di TC, IC e TOC dell'anno 2017 sono stati ottenuti da analisi effettuate in precedenza e presi dalla Relazione Tecnica del progetto "RIFASA".

		DALL'OLIO									
		2017					2018				
Tesi	Quantità biochar (t/ha)	TC % (n=4)		IC % (n=4)		TOC %	TC % (n=4)		IC % (n=4)		TOC %
		Media %	SD %	Media %	SD %		Media %	SD %	Media %	SD %	
1	C	2,81	0,08	1,47	0,06	1,32	3,75	0,50	2,73	0,06	1,02
2	15	3,00	0,40	-	-	1,49	3,67	0,80	2,53	0,11	1,14
3	30	2,80	0,10	-	-	1,34	3,78	1,00	2,56	0,10	1,23
4	45	3,60	0,50	-	-	2,12	4,34	0,62	2,63	0,02	1,71
5	60	3,00	0,30	1,50	0,03	1,53	4,12	1,04	2,69	0,03	1,43

Tabella 8 Carbonio totale (TC), carbonio inorganico (IC) e carbonio organico (TOC) nei campioni singoli Dall'Olio. Confronto anni 2017-2018

		PAVARANI									
		2017					2018				
Tesi	Quantità biochar (t/ha)	TC % (n=4)		IC % (n=4)		TOC %	TC % (n=4)		IC % (n=4)		TOC %
		Media %	SD %	Media %	SD %		Media %	SD %	Media %	SD %	
1	C	4,10	0,10	2,25	0,16	1,85	4,54	0,19	2,77	0,16	1,77
2	15	4,05	0,09	-	-	1,79	4,84	0,13	3,43	0,83	1,41
3	30	4,10	0,20	-	-	1,84	5,30	0,68	3,77	0,30	1,53
4	45	3,99	0,07	-	-	1,73	5,68	0,45	3,90	0,43	1,78
5	60	4,40	0,50	2,27	0,65	2,13	5,71	1,26	3,71	0,65	2,00

Tabella 9 Carbonio totale (TC), carbonio inorganico (IC) e carbonio organico (TOC) nei campioni singoli Pavarani. Confronto anni 2017-2018

GANAZZOLI											
	2017						2018				
Tesi	Quantità biochar (t/ha)	TC % (n=4)		IC % (n=4)		TOC %	TC % (n=4)		IC % (n=4)		TOC %
		Media %	SD %	Media %	SD %		Media %	SD %	Media %	SD %	
1	C	3,19	0,05	1,34	0,16	1,85	3,51	0,10	1,52	0,02	1,99
2	15	3,40	0,10	1,25	0,08	2,15	4,06	0,30	1,66	0,03	2,39
3	30	4,20	0,80	1,33	0,12	2,87	5,56	0,95	1,73	0,03	3,83
4	45	4,30	0,70	1,34	0,11	2,96	4,67	0,39	1,66	0,07	3,01
5	60	3,80	0,40	1,38	0,14	2,42	6,08	0,62	1,74	0,24	4,34

Tabella 10 Carbonio totale (TC), carbonio inorganico (IC) e carbonio organico (TOC) nei campioni singoli Ganazzoli. Confronto anni 2017-2018

Nell'anno di sperimentazione 2017 si osserva che la percentuale di carbonio totale non varia in modo significativo dal testimone (assenza di biochar) per tutti i campioni di suolo delle tre Aziende Agricole. Nel 2018, secondo anno di spargimento del biochar, per quanto riguarda il carbonio totale le differenze rispetto al testimone risultano più evidenti. Infatti, la percentuale di carbonio totale aumenta con l'aumentare delle t/ha di biochar applicato. Si osserva un aumento delle percentuali di carbonio totale anche dall'anno di campionamento 2017 all'anno 2018 (Figura 18). Tuttavia, l'incremento di carbonio totale da un anno all'altro potrebbe essere collegato all'aumento delle percentuali di carbonio inorganico.

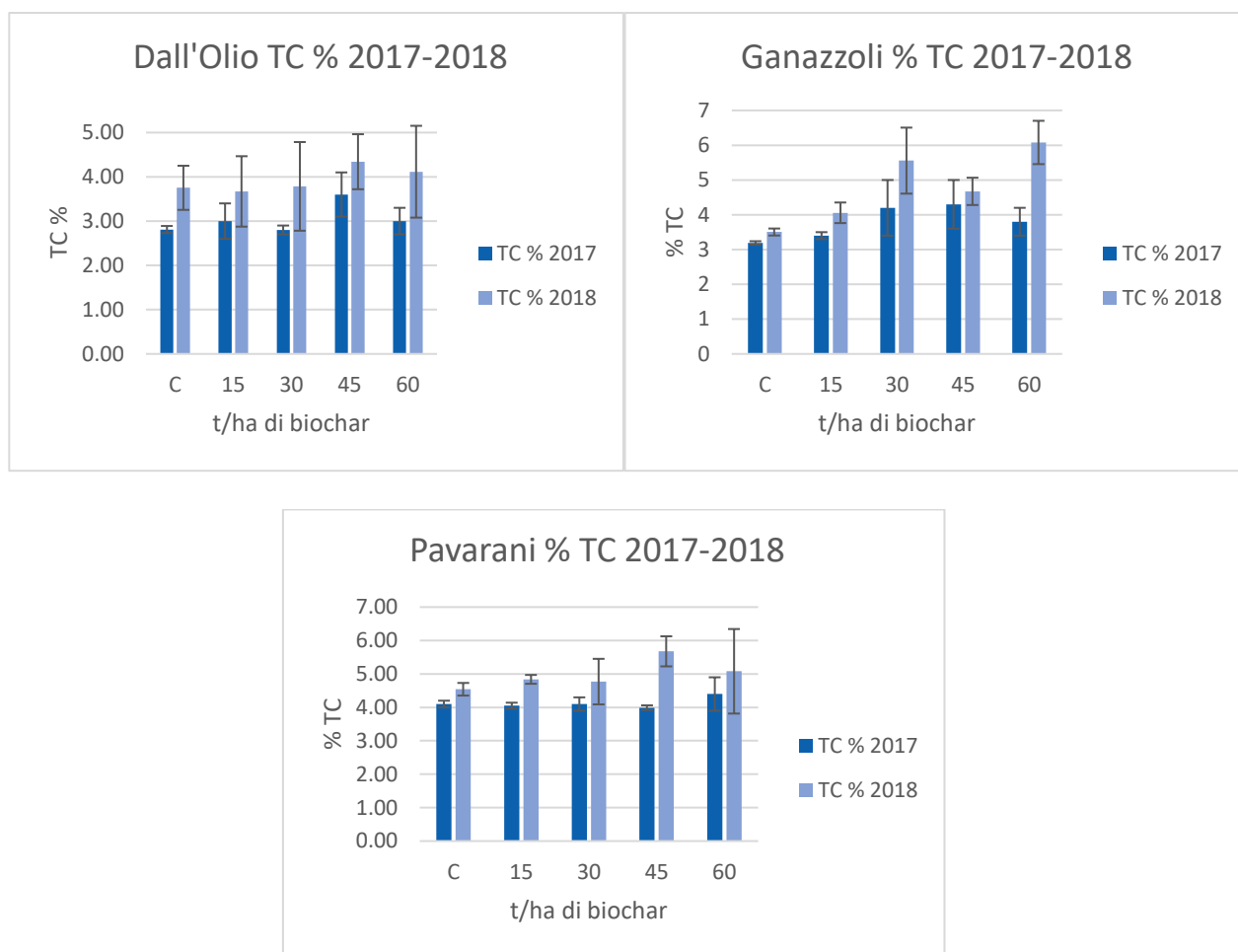


Figura 18 Confronto anni 2017-2018 della percentuale di carbonio totale (TC) riscontrata nei campioni singoli dei suoli dal testimone all'applicazione di 60 t/ha di biochar

Le percentuali di carbonio inorganico non risultano significativamente diverse dal testimone in tutti i campioni di suolo delle tre Aziende Agricole. Infatti, è noto che i suoli analizzati in questo studio presentano basse concentrazioni di carbonati e, inoltre, l'apporto di carbonio inorganico nei suoli è dovuto principalmente a fattori chimico-fisici legati alle caratteristiche del suolo piuttosto che ad un eventuale aggiunta di biochar, che invece produce degli effetti sul contenuto di carbonio organico in un suolo.

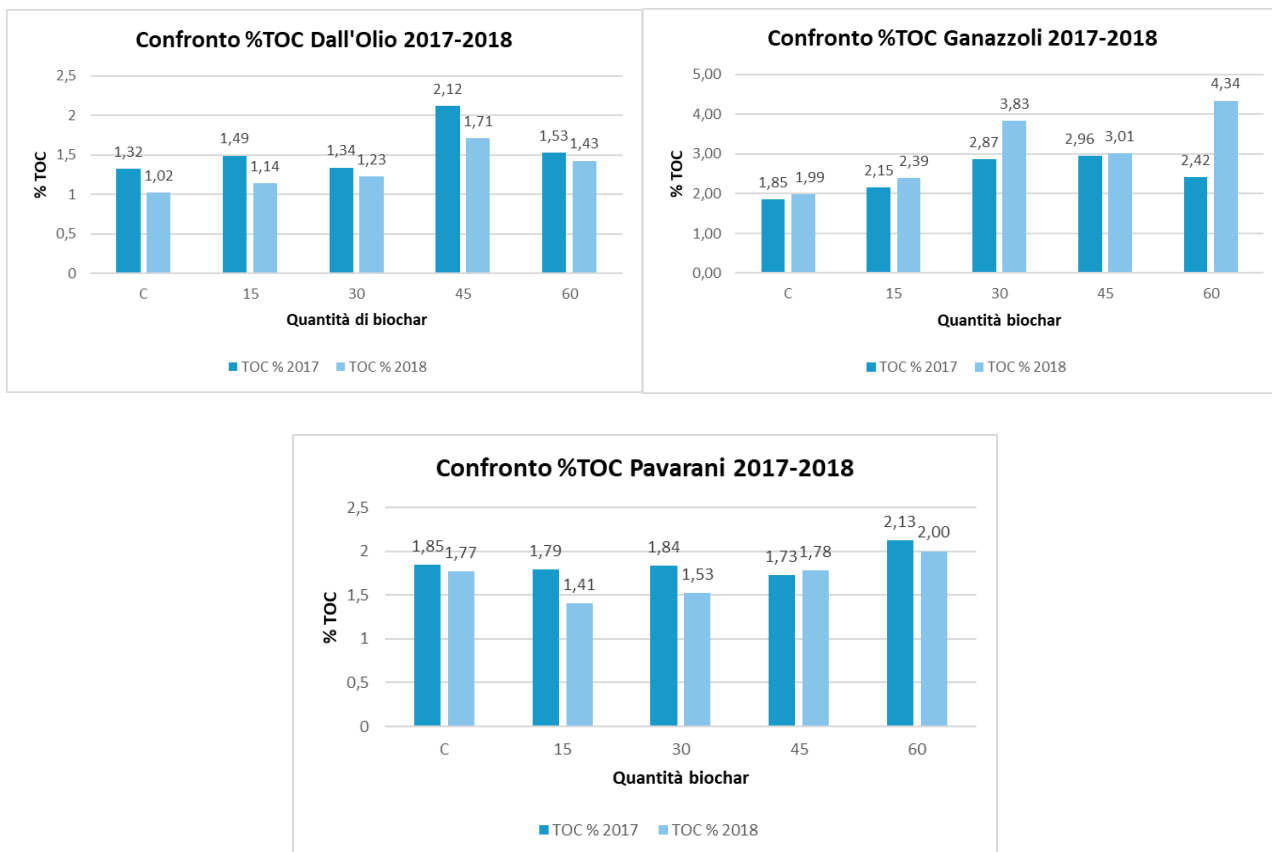


Figura 19 Carbonio organico espresso in percentuale dei suoli agricoli campionati negli anni 2017 e 2018

Si osservino le percentuali di carbonio organico riscontrate nei suoli (Figura 19). In entrambi gli anni di sperimentazione si osserva un incremento della percentuale di carbonio organico all'interno dello stesso suolo all'aumentare delle t/ha di biochar applicate. Tuttavia, questo incremento non risulta essere sempre lineare con l'aggiunta crescente delle t/ha di biochar, indice del fatto che la distribuzione del carbonio organico nei suoli dipende da diversi fattori tra i quali la modalità di spargimento del biochar, il campionamento, processi di trasporto.

Dal 2017 al 2018 le percentuali di carbonio organico risultano diminuite nel caso dei campioni Dall'Olio e Pavarani sia nel testimone sia nei campioni di suolo con i trattamenti di biochar. La diminuzione di carbonio organico potrebbe essere una conseguenza dell'aumento delle percentuali di carbonio inorganico che si verificano da un anno di campionamento all'altro. Infatti, il carbonio organico è ricavato dalla differenza tra il carbonio totale ed il carbonio inorganico in modo indiretto. Tuttavia, per i campioni Ganazzoli si osserva un aumento delle percentuali di TOC dal 2017 al 2018 con un andamento complesso e non lineare tra i singoli trattamenti con le diverse t/ha di biochar.

In definitiva, le analisi sui suoli delle Aziende Agricole Dall'Olio, Ganazzoli e Pavarani mostrano che la dinamica del carbonio organico risulta complessa a seguito dell'applicazione di biochar.

4.2.2. CARBONIO ORGANICO DISCIOLTO (DOC)

DALL'OLIO									
Tesi	Quantità à biochar	2017				2018			
		DOC (mg/L)		WSOC (mg/g)	DOC (mg/gTOC)	DOC (mg/L)		WSOC (mg/g)	DOC (mg/gTOC)
		Media	SD			Media	SD		
1	C	25,27	5,45	0,25	19,02	36,91	5,70	0,35	34,64
2	15	26,73	1,74	0,26	17,59	30,37	4,28	0,30	25,81
3	30	27,17	1,61	0,27	19,79	33,74	5,42	0,32	25,90
4	45	24,96	3,91	0,24	11,47	30,54	7,88	0,30	17,76
5	60	24,81	7,40	0,24	15,90	28,73	1,57	0,30	21,24

Tabella 11 Concentrazioni di carbonio organico disciolto (DOC) negli estratti acquosi dei suoli dall'Olio. Confronto anni 2017-2018. Il dato è espresso in diverse unità di misura: WSOC (water soluble organic carbon) in mg/g di suolo, in mg/L e in mg/g TOC

Il DOC misurato negli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio nel 2017 non mostra differenze significative rispetto al testimone. Nel 2018 il DOC diminuisce con l'aumentare delle t/ha di biochar applicate. Infatti, nel controllo si misura un valore di 36,91 mg/L \pm 5,70 e nel trattamento con 60 t/ha di biochar un valore di 28,73 mg/L \pm 1,57. (Tabella 11).

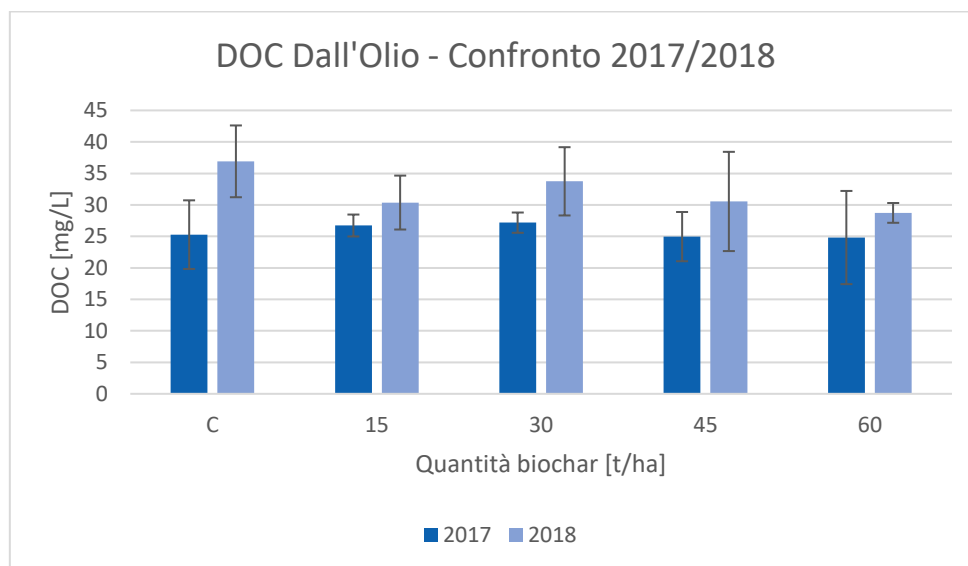


Figura 20 Confronto 2017/2018 delle concentrazioni di DOC [mg/L] negli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio

Dopo la seconda applicazione di biochar nel 2018, nei campioni Dall'Olio si osserva un generale aumento delle concentrazioni di DOC (Figura 20). L'aumento di DOC dal 2017 al 2018 potrebbe

indicare che l'applicazione del biochar ha determinato degli effetti sul rilascio di DOC nei suoli. Tuttavia, si osserva un aumento di DOC anche nel testimone dal 2017 al 2018. Questo potrebbe essere dovuto ad una contaminazione durante le operazioni agronomiche tra le varie parcelle di suolo (ad esempio, la vicinanza di una parcella di suolo trattata con biochar potrebbe aver contaminato la parcella testimone durante un'operazione in campo). Oppure potrebbe indicare che la causa dell'aumento di DOC è indipendente dall'applicazione di biochar. Inoltre, l'andamento non risulta sempre lineare con l'aumento delle t/ha di biochar applicate.

GANAZZOLI									
	2017				2018				
Tesi	Quantità biochar (t/ha)	DOC (mg/L)		WSOC (mg/g)	DOC (mg/gTOC)	DOC (mg/L)		WSOC (mg/g)	DOC (mg/gTOC)
		Media	SD			Media	SD		
1	C	32,74	5,45	0,32	17,30	32,08	5,70	0,32	16,11
2	15	29,52	1,74	0,29	13,49	25,99	4,28	0,25	10,45
3	30	24,83	1,61	0,25	8,71	26,84	5,42	0,27	7,06
4	45	24,47	3,91	0,25	8,45	28,82	7,88	0,29	9,62
5	60	33,53	7,40	0,33	13,64	23,79	1,57	0,23	5,30

Tabella 12 Concentrazioni di carbonio organico disciolto (DOC) negli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli. Confronto anni 2017-2018. Il dato è espresso in diverse unità di misura: WSOC (water soluble organic carbon) in mg/g di suolo, in mg/L e in mg/g TOC

Le concentrazioni di DOC misurate nei campioni Ganazzoli del 2017 non mostrano differenze significative rispetto al testimone. Analogamente ai suoli Dall'Olio, nell'anno 2018 si osserva una diminuzione della concentrazione di DOC rispetto al controllo con l'aumentare delle t/ha di biochar applicate (Tabella 12). Infatti, si passa da un valore di 32,08 mg/L \pm 5,70 ad un valore di 23,79 mg/L \pm 1,57.

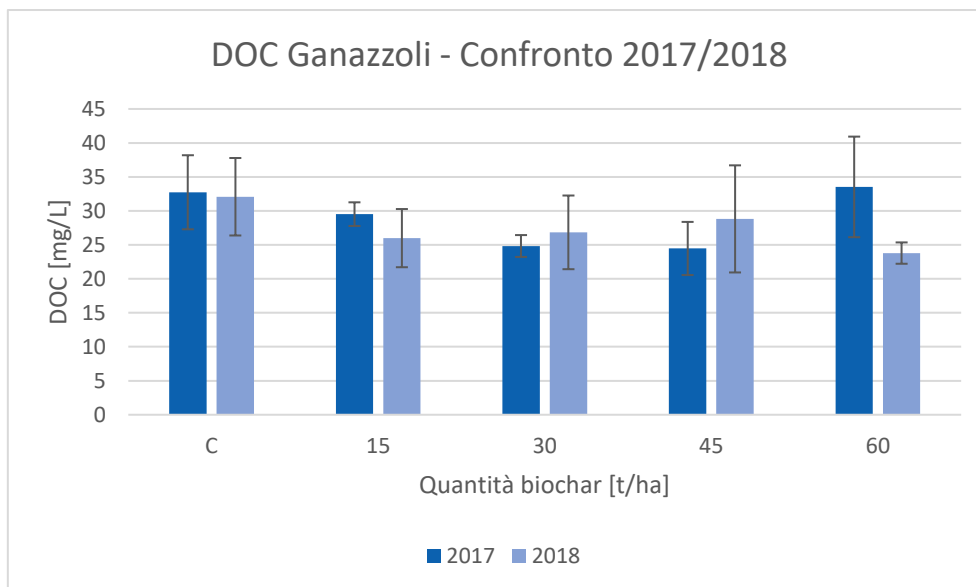


Figura 21 Confronto 2017/2018 delle concentrazioni di DOC [mg/L] negli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli.

Le concentrazioni di DOC mostrano variabilità nei singoli trattamenti (Figura 21). Il testimone non mostra differenze significative nelle concentrazioni di DOC dal 2017 al 2018. Nel trattamento con 15 t/ha di biochar e 60 t/ha di biochar il DOC diminuisce. Al contrario, nel trattamento con 30 t/ha di biochar e 45 t/ha di biochar il DOC aumenta. Il *trend* risulta, dunque, caratterizzato da una certa variabilità. Considerando anche i valori di deviazione standard (SD) il *trend* osservato potrebbe non essere statisticamente significativo.

PAVARANI									
Tesi	Quantità biochar	2017				2018			
		DOC (mg/L)		WSOC (mg/g)	DOC (mg/gTOC)	DOC (mg/L)		WSOC (mg/g)	DOC (mg/gTOC)
		Media	SD			Media	SD		
1	C	44,06	5,45	0,43	23,37	43,73	5,70	0,43	24,02
2	15	42,63	1,74	0,41	10,15	37,38	4,28	0,35	24,86
3	30	36,58	1,61	0,37	8,92	37,39	5,42	0,37	37,50
4	45	33,73	3,91	0,33	8,38	47,80	7,88	0,47	26,34
5	60	39,27	7,40	0,39	18,25	48,78	1,57	0,48	34,74

Tabella 13 Concentrazioni di carbonio organico disciolto (DOC) negli estratti acquosi dei suoli Pavarani. Confronto anni 2017-2018. Il dato è espresso in diverse unità di misura: WSOC (water soluble organic carbon) in mg/g di suolo, in mg/L e in mg/g TOC

Le concentrazioni di DOC misurate nei campioni Pavarani dell'anno 2017 diminuiscono all'aumentare delle t/ha di biochar (Tabella 13). Si passa da un valore $44,06 \text{ mg/L} \pm 5,45$ ad un valore di $39,27 \text{ mg/L} \pm 7,40$ ma l'andamento non è sempre lineare con l'aumento delle t/ha di biochar. Nel 2018 le concentrazioni di DOC mostrano un andamento opposto rispetto al 2017, aumentando dal

controllo ($43,73 \text{ mg/L} \pm 5,60$) al trattamento con 60 t/ha di biochar ($48,78 \text{ mg/L} \pm 1,57$). Anche in questo caso l'andamento non risulta sempre lineare con l'aumento delle t/ha di biochar.

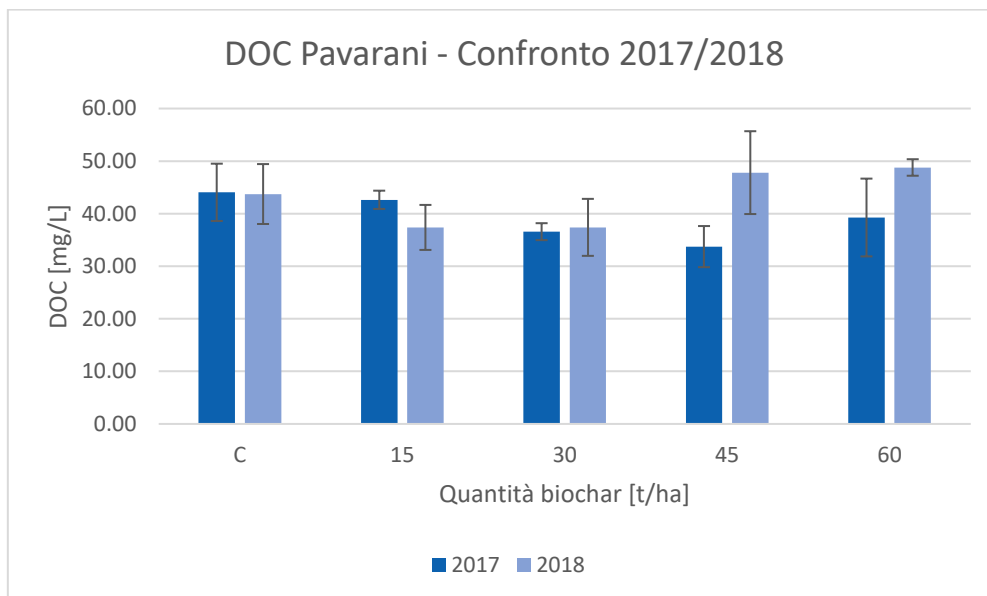


Figura 22 Confronto 2017/2018 delle concentrazioni di DOC [mg/L] negli estratti acquosi dei suoli Pavarani

Nel 2018 il DOC del campione testimone risulta inalterato se confrontato con quello del 2017. Anche in questo caso è presente una certa variabilità tra i campioni appartenenti ai due anni di sperimentazione e all'interno degli stessi anni. (Figura 22).

In definitiva, l'aggiunta di biochar in quantità crescenti non ha influenzato significativamente la quantità di DOC. In alcuni casi si è osservata una diminuzione delle concentrazioni di DOC all'aumentare delle t/ha di biochar e solo nell'anno di sperimentazione 2018, indicando che il biochar ha agito nei suoli più come materiale assorbente che come fonte di carbonio organico disciolto. L'aggiunta di biochar potrebbe ridurre il contributo del DOC al TOC totale, per cui all'aumentare delle t/ha di biochar si osserva una diminuzione del rapporto tra DOC e TOC. Questo è in linea con altri studi e indica che l'aggiunta di biochar è in grado di determinare una minore perdita di carbonio a causa del rilascio di DOC. Infatti, l'aggiunta in quantità crescenti di biochar comporta una diminuzione delle concentrazioni di DOC, confermando quando riscontrato in letteratura, ad eccezione dei campioni Pavarani che nel 2018 mostrano una risposta opposta.

Nel 2017 si è osservato che in tutti i campioni analizzati le concentrazioni di DOC non variano in modo significativo rispetto al testimone. Questo potrebbe essere dovuto alla capacità del biochar di trattenere acqua (*water holding capacity*). Infatti, quando il biochar viene sparso sulla superficie

dei suoli, il flusso di acqua attraverso di esso può avvenire più lentamente, favorendo l'assorbimento di acqua nella struttura porosa del biochar stesso, il quale in questo modo rilascia meno DOC in soluzione (Beesley and Dickinson 2011). Tuttavia, bisogna tenere in considerazione anche le condizioni di estrazione con acqua dei suoli, che potrebbero aver determinato una variabilità nei risultati.

Tuttavia, secondo quanto riportato in alcuni studi, una volta applicato ai suoli il biochar può subire delle trasformazioni di decomposizione microbiologica e fisica (agenti atmosferici, lavorazione del terreno, bioturbazione). Il carbonio del biochar così decomposto si dissolve in acqua e causa la lisciviazione del DOC (Liu et al. 2016). I campioni Pavarani 2018 mostrano un aumento delle concentrazioni di DOC rispetto al testimone all'aumentare delle t/ha di biochar. Le trasformazioni chimico-fisiche e biologiche a cui può essere sottoposto il biochar una volta applicato ai suoli possono determinare un'ulteriore perdita di DOC a causa dell'aumento dell'area superficiale del biochar che viene a contatto con l'acqua. Questo potrebbe spiegare il comportamento dei campioni Pavarani 2018, insieme alla considerazione di altri fattori riguardanti le caratteristiche chimico-fisiche del suolo. Infatti, l'effetto dell'aggiunta di biochar ai suoli dipende anche dalle caratteristiche fisiche, chimiche e composizionali dei suoli stessi che possono influenzare le dinamiche di dispersione del carbonio organico. Tuttavia, a causa della variabilità dei trend osservati per ciascuno dei suoli delle Aziende Agricole risulta difficile attribuire l'andamento del carbonio organico disciolto solo all'applicazione del biochar.

(Barnes et al. 2014) hanno mostrato che le concentrazioni di DOC possono aumentare, diminuire o restare invariate a seconda del tipo di suolo nel quale il biochar è applicato. Il rilascio di DOC tende ad aumentare quando il biochar è applicato in suoli sabbiosi, mentre diminuisce in suoli ricchi di carbonio organico e risulta inalterato quando il biochar è aggiunto in suoli ricchi di argille. Questo suggerisce che il biochar può incrementare il contenuto di carbonio organico in un suolo e allo stesso tempo adsorbire il carbonio presente nel suolo stesso.

4.2.3. SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO MOLECOLARE UV-VISIBILE

La Figura 23 e la Figura 24 mostrano i risultati ottenuti dall'analisi in spettroscopia di assorbimento molecolare UV-visibile degli estratti acquosi dei suoli trattati con biochar appartenenti agli anni di campionamento 2017 e 2018.

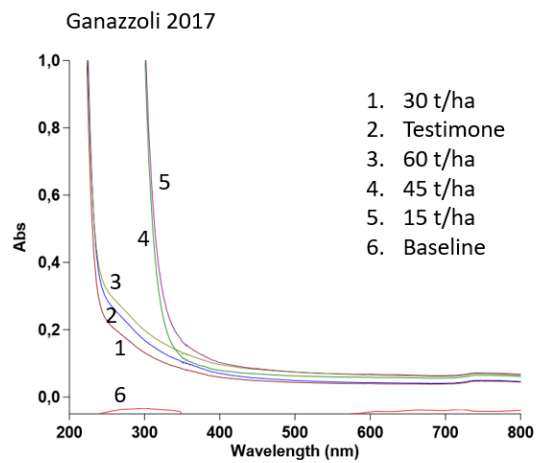
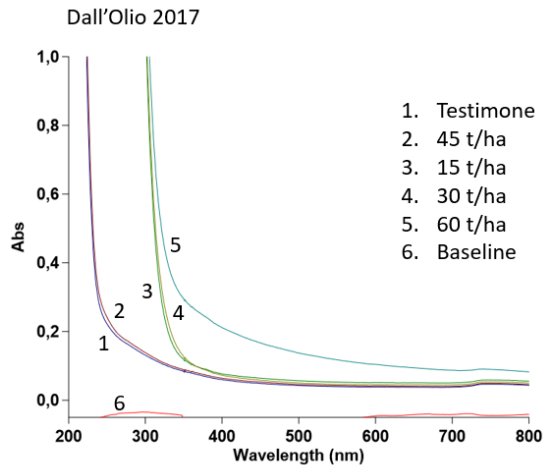
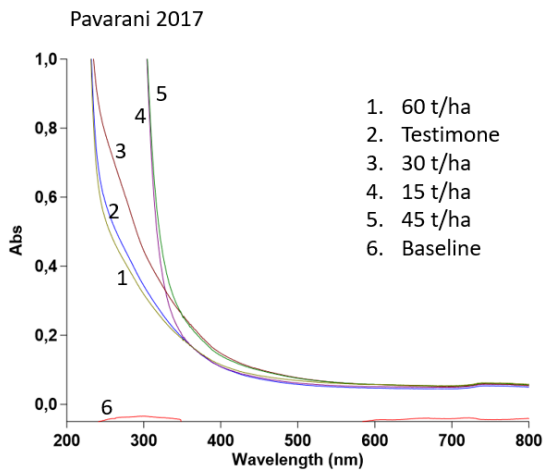


Figura 23 Risultati dell'analisi di assorbanza molecolare UV-visibile dei suoli delle Aziende Agricole campionati nel 2017

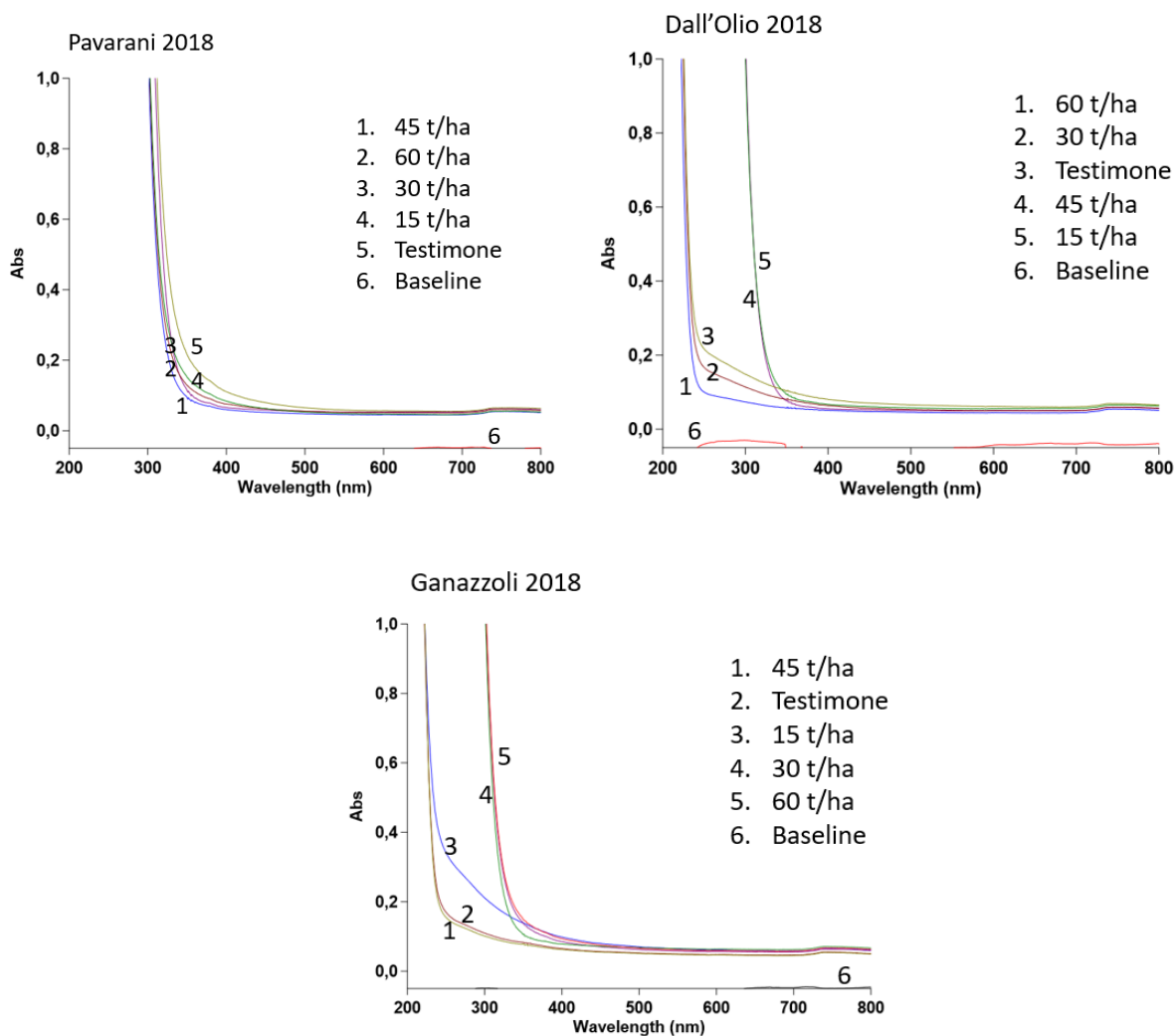


Figura 24 Risultati dell'analisi di assorbanza molecolare UV-visibile dei suoli delle Aziende Agricole campionati nel 2018

Osservando i grafici relativi a tutti i campioni analizzati risulta evidente che mostrano un simile andamento. Infatti, all'aumentare della lunghezza d'onda (da 200 nm a 800 nm) i valori di assorbanza diminuiscono.

Come descritto nei paragrafi precedenti, è stato calcolato un valore specifico di assorbanza detto $SUVA_{254}$ per stimare l'aromaticità del DOM mettendo in relazione il coefficiente di assorbanza con le concentrazioni di DOC misurate negli estratti acquosi dei suoli trattati con biochar. Attraverso i dati numerici ottenuti dall'analisi spettroscopica di assorbimento molecolare UV-visibile, sono stati selezionati i valori di assorbanza corrispondenti alla lunghezza d'onda di 254 nm per il calcolo della $SUVA_{254}$.

DALL'OLIO										
2017						2018				
Quantità biochar (t/ha)	Wavelength (nm)	a (m-1)	Abs	DOC (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	Wavelength (nm)	a (m-1)	Abs	DOC (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
C	254	41,82	0,18	25,27	1,65	254,00	39,08	0,17	36,91	1,06
15	254	42,44	0,18	26,73	1,59	254,00	25,31	0,11	30,37	0,83
30	254	83,08	0,36	27,17	3,06	254,00	22,52	0,10	33,74	0,67
45	254	35,70	0,16	24,96	1,43	254,00	12,52	0,05	30,54	0,41
60	254	83,55	0,18	24,81	3,37	254,00	6,24	0,03	28,73	0,22

Tabella 14 Confronto 2017-2018 dei valori di SUVA₂₅₄ calcolati per gli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio; a è il coefficiente di assorbanza in m⁻¹, Abs è l'assorbanza, DOC sono le concentrazioni di carbonio organico disciolto espresse in mg/L.

I suoli trattati con biochar mostrano delle differenze nei valori di SUVA₂₅₄ rispetto al testimone sia nei campioni del 2017 sia in quelli del 2018, indice del fatto che l'aggiunta di biochar potrebbe aver determinato un effetto sull'aromaticità del DOM all'interno dello stesso anno di sperimentazione (Tabella 14).

Con la seconda applicazione del biochar nel 2018 i valori di SUVA₂₅₄ risultano diminuiti rispetto all'anno di primo spargimento del biochar (Figura 25). Tuttavia, si osserva una diminuzione dei valori di SUVA₂₅₄ anche nel testimone.

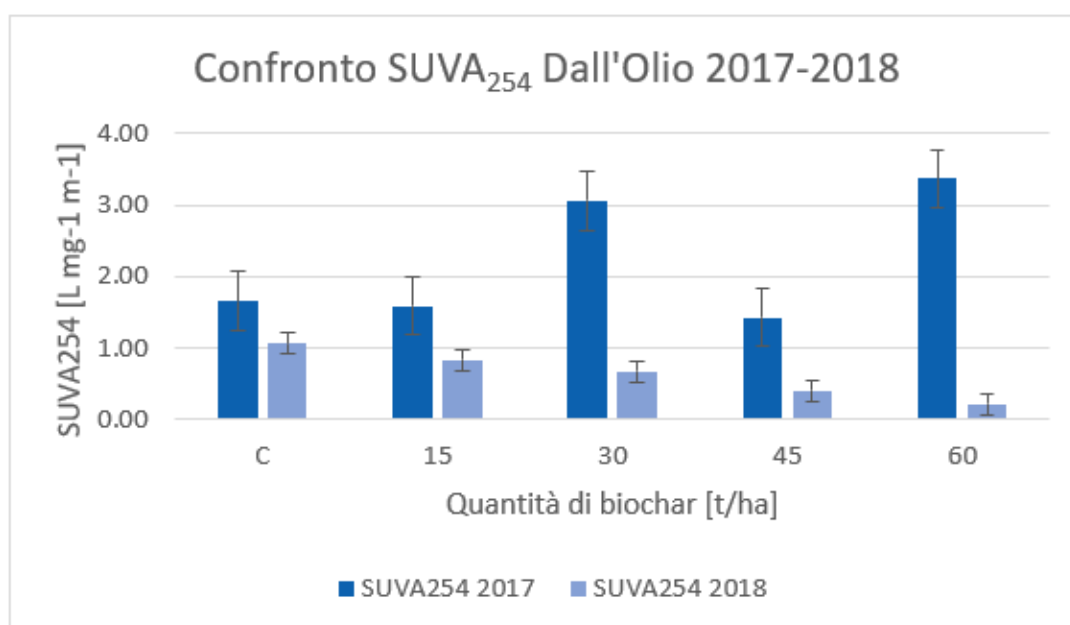


Figura 25 Confronto 2017-2018 valori di SUVA₂₅₄ negli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio

Secondo quanto riportato da (M. Huang et al. 2019) un aumento nei valori di SUVA₂₅₄ corrisponde alla presenza di gruppi idrofobici e quindi a un DOM caratterizzato da una maggiore aromaticità. In questo caso i risultati mostrano una diminuzione di SUVA₂₅₄, conseguentemente è possibile affermare che una diminuzione nei valori di SUVA₂₅₄ corrisponde a una minor presenza di gruppi idrofobici e aromatici.

Nei campioni Dall'Olio relativi al 2018 i valori di SUVA₂₅₄ diminuiscono in modo lineare all'aumentare delle t/ha di biochar. Si passa da un valore di SUVA₂₅₄ di 1,06 L mg⁻¹ m⁻¹ nel testimone ad un valore di 0,22 L mg⁻¹ m⁻¹ nel trattamento con 60 t/ha di biochar.

Lo stesso andamento dei valori di SUVA₂₅₄ non si è riscontrato nei campioni del 2017, per i quali non si era osservata una variazione significativa delle concentrazioni di DOC.

GANAZZOLI										
2017						2018				
Quantità biochar (t/ha)	Wavelength (nm)	a (m ⁻¹)	Abs	DOC (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	Wavelength (nm)	a (m ⁻¹)	Abs	DOC (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
C	254	42,54	0,18	32,74	1,35	254,00	51,69	0,22	32,08	1,61
15	254	59,44	0,26	29,52	2,00	254,00	47,32	0,21	25,99	1,84
30	254	30,70	0,13	24,83	1,25	254,00	53,05	0,23	26,84	2,03
45	254	33,47	0,15	24,47	1,42	254,00	26,59	0,12	28,82	0,98
60	254	26,29	2,38	33,53	0,95	254,00	21,47	0,09	23,79	0,70

Tabella 15 Confronto 2017-2018 dei valori di SUVA₂₅₄ calcolati per gli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli; a è il coefficiente di assorbimento in m⁻¹, Abs è l'assorbimento, DOC sono le concentrazioni di carbonio organico disciolto espresse in mg/L

Anche per quanto riguarda i campioni Ganazzoli si osservano delle differenze nei valori di SUVA₂₅₄ rispetto al testimone sia nei campioni del 2017 sia in quelli del 2018, indice del fatto che l'aggiunta di biochar ha determinato un effetto sull'aromaticità del DOM rilasciato (Tabella 15).

Con la seconda applicazione di biochar nel 2018 nei suoli Ganazzoli i valori di SUVA₂₅₄ sono diminuiti, ad eccezione del testimone e del trattamento con 30 t/ha di biochar (Figura 26).

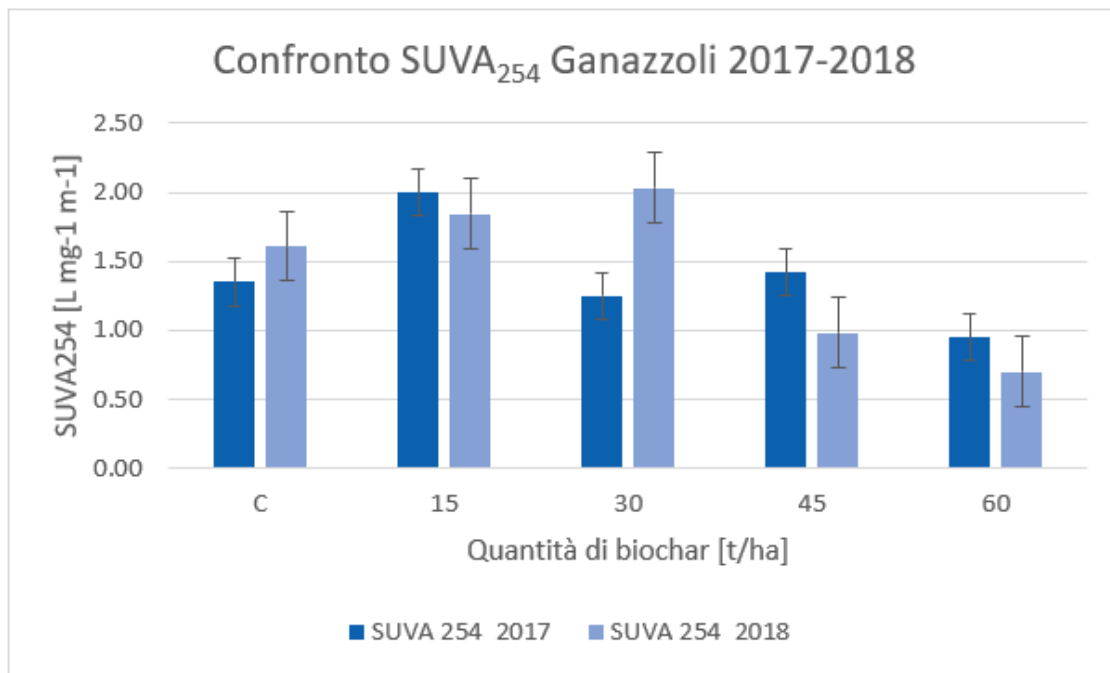


Figura 26 Confronto 2017-2018 dei valori di SUVA₂₅₄ negli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli

Anche nei campioni Ganazzoli relativi al 2018 si riscontra l'effetto che concentrazioni crescenti di biochar determinano sull'aromaticità del DOM. Si riscontra una diminuzione dei valori di SUVA₂₅₄ dal testimone al trattamento con 60 t/ha di biochar ma con un andamento non lineare con il progressivo aumento delle t/ha di biochar. I valori di SUVA₂₅₄ dei trattamenti con 15 e 30 t/ha di biochar si discostano, infatti, da questo andamento decrescente.

Lo stesso andamento dei valori di SUVA₂₅₄ non si è riscontrato nei campioni del 2017, per i quali non si era osservata una variazione significativa nelle concentrazioni di DOC.

PAVARANI										
2017						2018				
Quantità biochar (t/ha)	Wavelength (nm)	a (m-1)	Abs	DOC (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	Wavelength (nm)	a (m-1)	Abs	DOC (mg/L)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
C	254	118,33	0,51	44,06	2,69	254,00	109,69	0,48	43,73	2,51
15	254	113,76	0,49	42,63	2,67	254,00	75,84	0,33	37,38	2,03
30	254	163,72	0,71	36,58	4,48	254,00	55,04	0,24	37,39	1,47
45	254	154,61	0,67	33,73	3,94	254,00	37,65	0,16	47,80	0,79
60	254	120,55	0,52	39,27	3,07	254,00	48,78	0,13	48,78	0,63

Tabella 16 Confronto 2017-2018 dei valori di SUVA₂₅₄ calcolati per gli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli; a è il coefficiente di assorbimento in m⁻¹, Abs è l'assorbimento, DOC sono le concentrazioni di carbonio organico disciolto espresse in mg/L

Per i campioni Pavarani 2017 si riscontra un trend dei valori di $SUVA_{254}$ che non risulta lineare con l'incremento delle t/ha di biochar (Tabella 16). Infatti, i valori di $SUVA_{254}$ diminuiscono leggermente dal testimone al trattamento con 15 t/ha di biochar, poi aumentano nel trattamento con 30 t/ha di biochar per poi diminuire nuovamente nei trattamenti con 45 e 60 t/ha di biochar.

Con la seconda applicazione del biochar nel 2018 si osserva una diminuzione dei valori di $SUVA_{254}$ rispetto al 2017 e all'interno dello stesso anno si riscontra un andamento decrescente lineare dei valori di $SUVA_{254}$ con l'aumentare delle t/ha di biochar applicate (Figura 27). Questo conferma quanto già affermato in precedenza per i campioni Dall'Olio e Ganazzoli, ovvero, che concentrazioni crescenti di biochar applicate ai suoli sono in grado di modificare la qualità del DOM.

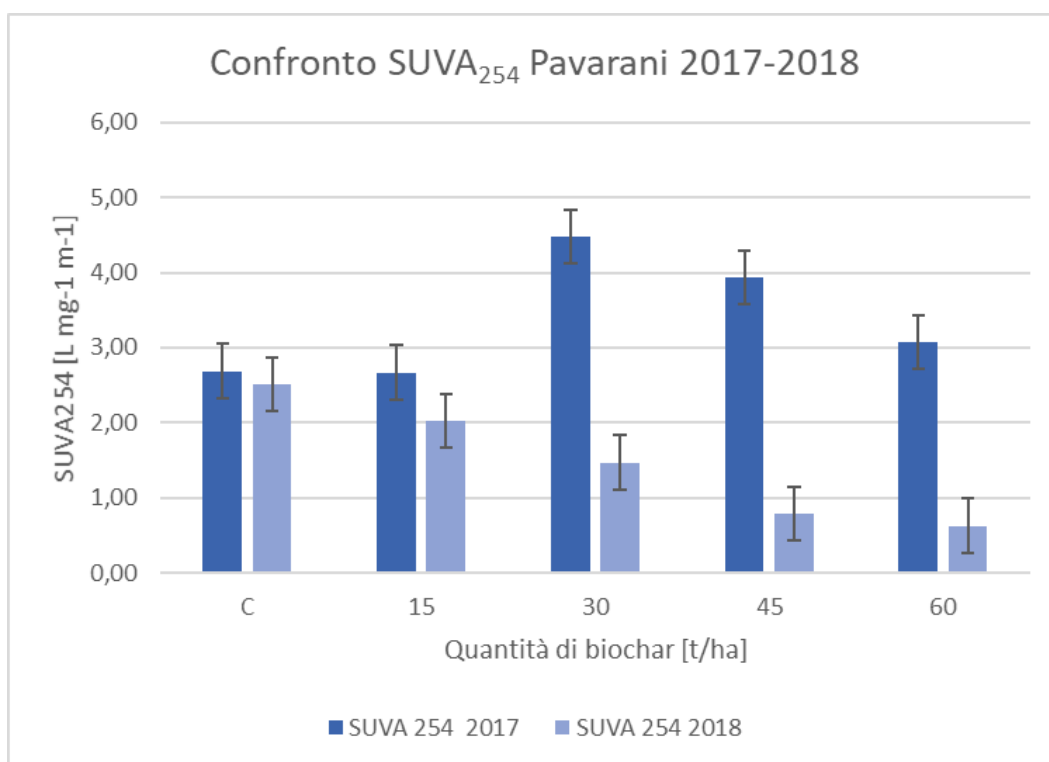


Figura 27 Confronto 2017-2018 dei valori di $SUVA_{254}$ negli estratti acquosi dei suoli Pavarani

Lo stesso andamento dei valori di $SUVA_{254}$ non si è riscontrato nei campioni del 2017, per i quali si era osservata una diminuzione delle concentrazioni di DOC all'aumentare delle t/ha di biochar.

In definitiva è possibile affermare che l'aggiunta di biochar potrebbe aver determinato un effetto sulla qualità del DOM. Il DOM derivante dai suoli trattati con biochar nel 2018 mostra valori decrescenti di $SUVA_{254}$ rispetto al testimone, indice di una riduzione di aromaticità del materiale organico disciolto all'aumentare delle t/ha di biochar applicate. Questi risultati ottenuti dall'analisi

spettroscopica di assorbimento molecolare UV-visibile sono in linea con quanto riportato precedentemente da (Zhang et al. 2016).

I risultati mostrano, inoltre, che applicare il biochar a concentrazioni crescenti non influenza in modo significativo la quantità di DOC e, in alcuni casi la diminuisce. Tuttavia, l'applicazione a concentrazioni crescenti di biochar determina un effetto di riduzione dell'aromaticità del DOM, riscontrabile però solo con il secondo spargimento di biochar nel 2018. Una bassa aromaticità del DOM potrebbe indicare che la frazione aromatica del biochar è trattenuta nella parte che non passa in soluzione come DOM (ad esempio, attraverso fenomeni di adsorbimento sulla superficie del biochar). Oppure, il biochar può aver trattenuto le sostanze organiche nei suoli all'interno della sua struttura porosa limitandone la perdita attraverso la dissoluzione di carbonio organico disciolto.

4.2.4. SPETTROFLUORIMETRIA IN MATRICE DI EMISSIONE-ECCITAZIONE (EEM)

Dalla Figura 28 alla Figura 33 si riportano i grafici degli spettri di fluorescenza relativi alle matrici di emissione-eccitazione ottenuti dall'analisi allo spettrofluorimetro dei suoli trattati con biochar.

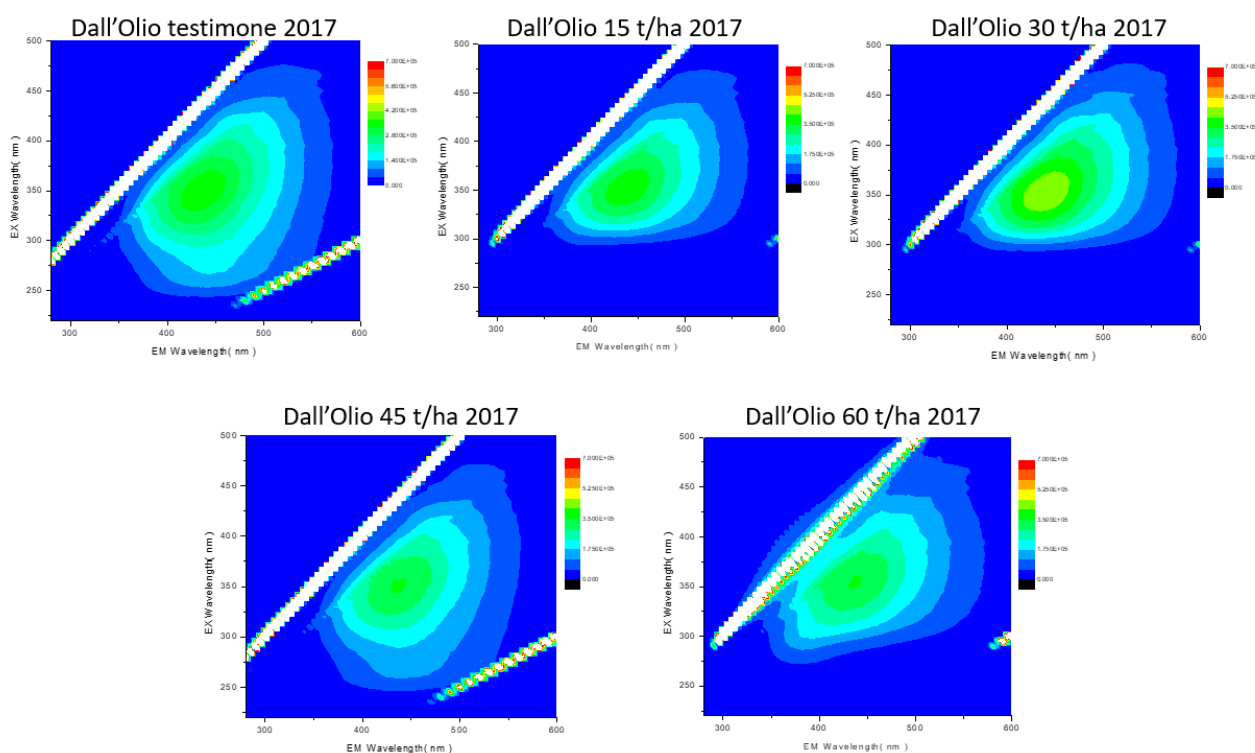


Figura 28 Grafici degli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio 2017. Per ciascun grafico è mostrato come punto massimo la massima intensità di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza relativi ai suoli Dall'Olio trattati del 2017 trattati con biochar non mostrano differenze significative rispetto al testimone (Figura 28). L'intensità di fluorescenza del

testimone è in un range massimo di lunghezza d'onda di eccitazione (EX) di 350 ± 25 nm e di 440 ± 25 nm di emissione (EM). L'intensità massima di fluorescenza nel testimone è di $3,267 \times 10^5$ e nel trattamento con 60 t/ha di biochar è di $3,500 \times 10^5$.

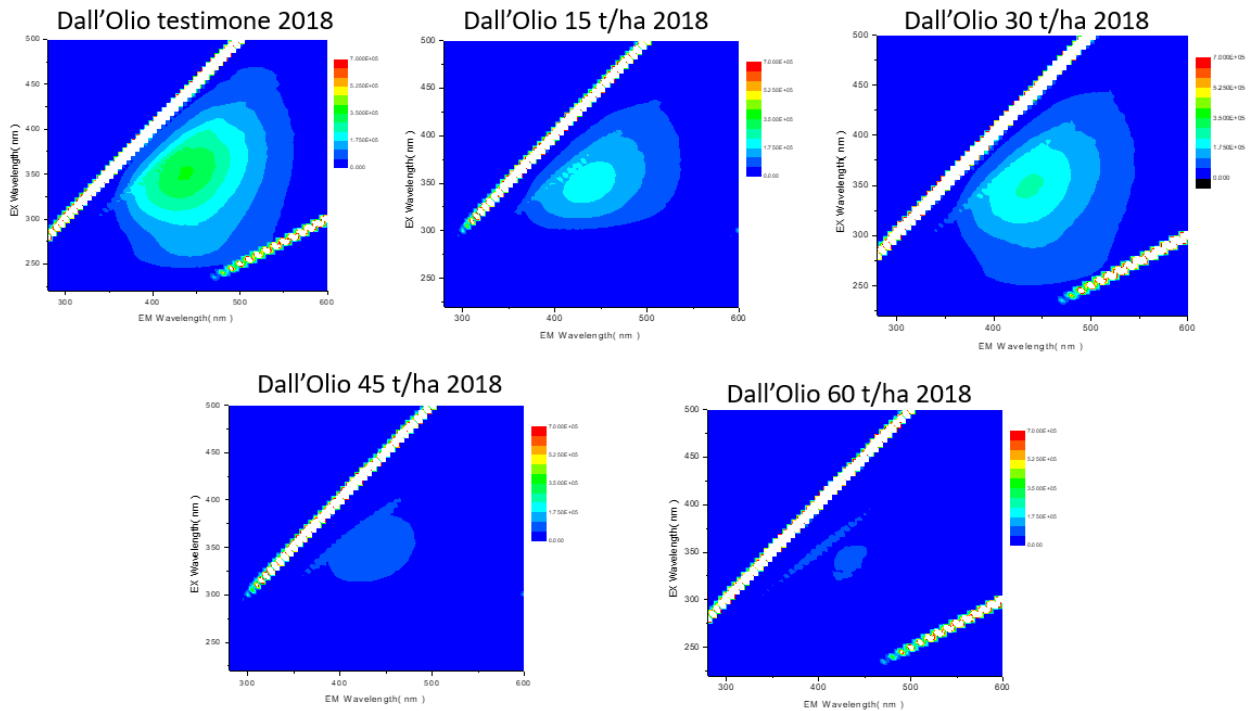


Figura 29 Grafici degli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio 2018. Per ciascun grafico è mostrato come punto massimo la massima intensità di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza degli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio del 2018 trattati con biochar evidenziano differenze significative rispetto al testimone (Figura 29). Si osserva una diminuzione dell'intensità di fluorescenza all'aumentare delle t/ha di biochar. L'applicazione di 15 t/ha di biochar ha diminuito l'intensità di fluorescenza, passando da un valore massimo di intensità di $3,500 \times 10^5$ nel testimone ad un valore di $1,750 \times 10^5$ nel trattamento con 15 t/ha di biochar. Questo andamento decrescente prosegue fino al trattamento con 60 t/ha di biochar.

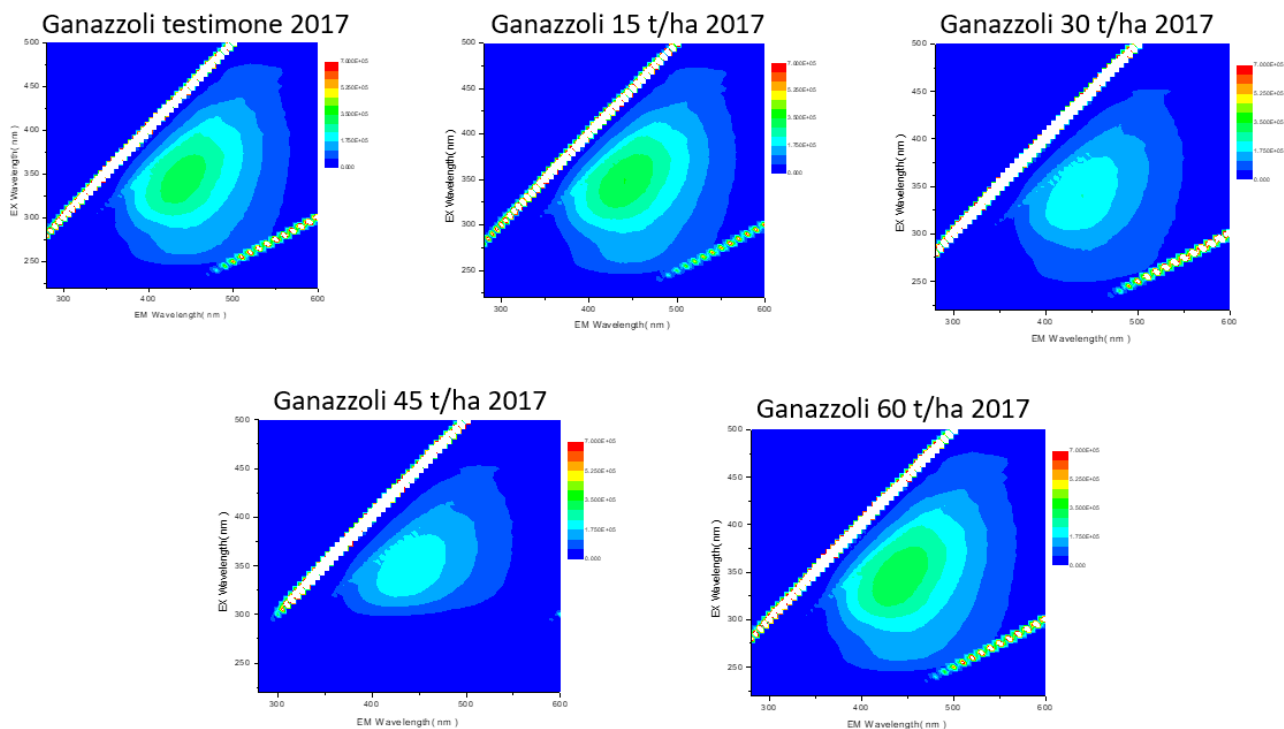


Figura 30 Grafici degli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli 2017. Per ciascun grafico è mostrato come punto massimo la massima intensità di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza relativi ai suoli Ganazzoli 2017 sono mostrati in Figura 30. Ad eccezione dei trattamenti con 30 e 45 t/ha di biochar, si osserva che non ci sono differenze significative rispetto al testimone. Infatti, l'intensità massima di fluorescenza del testimone è di $2,917 \times 10^5$ e analogamente quella del trattamento con 60 t/ha di biochar è di $2,917 \times 10^5$.

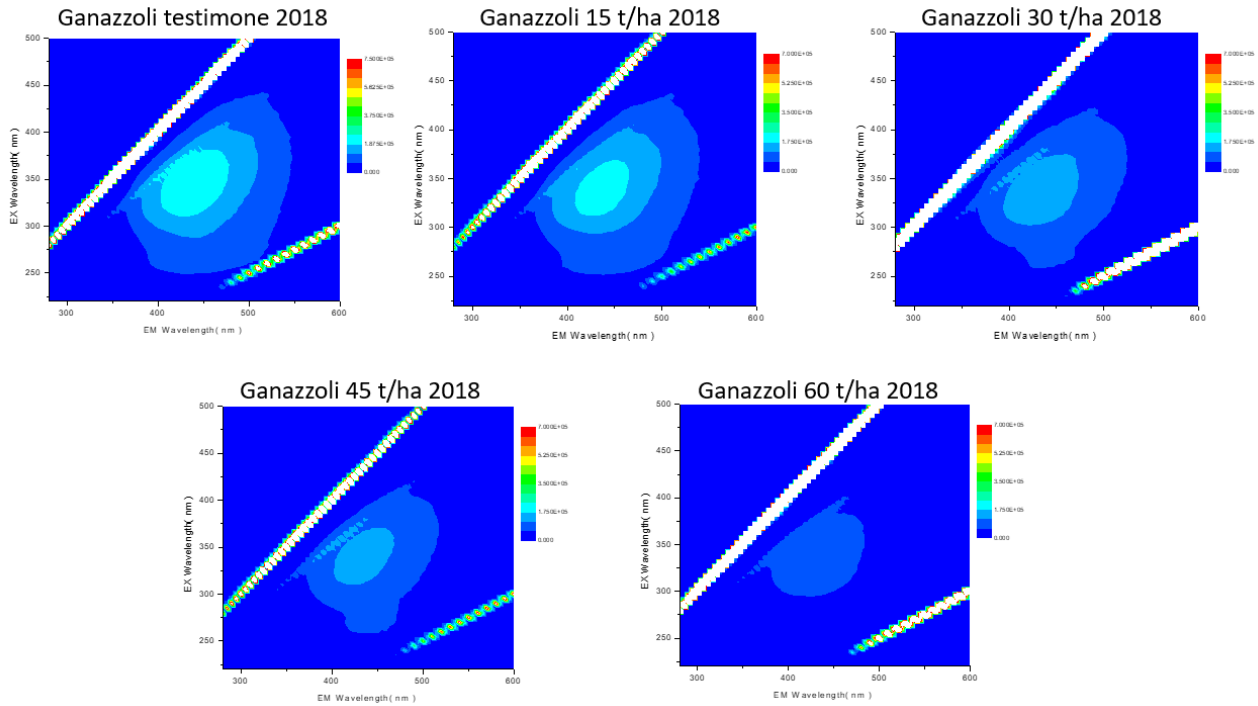


Figura 31 Grafici degli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli 2018. Per ciascun grafico è mostrato come punto massimo la massima intensità di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza dei suoli Ganazzoli 2018 trattati con biochar mostrano delle differenze significative rispetto al testimone. È evidente in Figura 31 una diminuzione dell'intensità di fluorescenza degli estratti acquosi all'aumentare delle t/ha di biochar applicato (risultato osservato anche per gli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio 2018). L'applicazione di 15 t/ha di biochar ha diminuito l'intensità di fluorescenza da $1,875 \times 10^5$ nel testimone ad un valore di $1,750 \times 10^5$. L'applicazione di 60 t/ha di biochar ha ridotto l'intensità di fluorescenza ad un valore di $1,167 \times 10^5$.

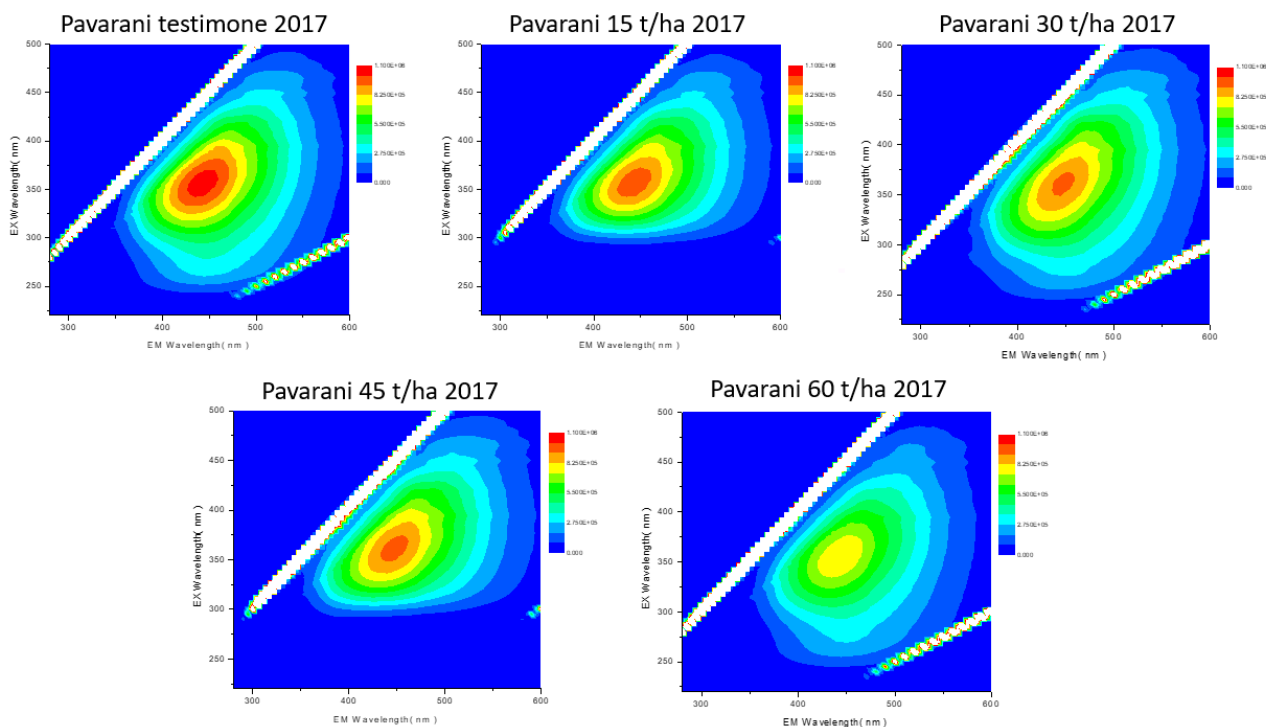


Figura 32 Grafici degli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei suoli Pavarani 2017. Per ciascun grafico è mostrato come punto massimo la massima intensità di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza degli estratti acquosi dei suoli Pavarani 2017 trattati con biochar non mostrano differenze significative rispetto al testimone (Figura 32). L'intensità di fluorescenza massima del testimone è $9,167 \times 10^5$. Nel trattamento con 15, 30 e 45 t/ha di biochar si riscontrano gli stessi valori massimi di intensità di fluorescenza, mentre nel trattamento con 60 t/ha di biochar si ha un'intensità di fluorescenza massima di $7,33 \times 10^5$.

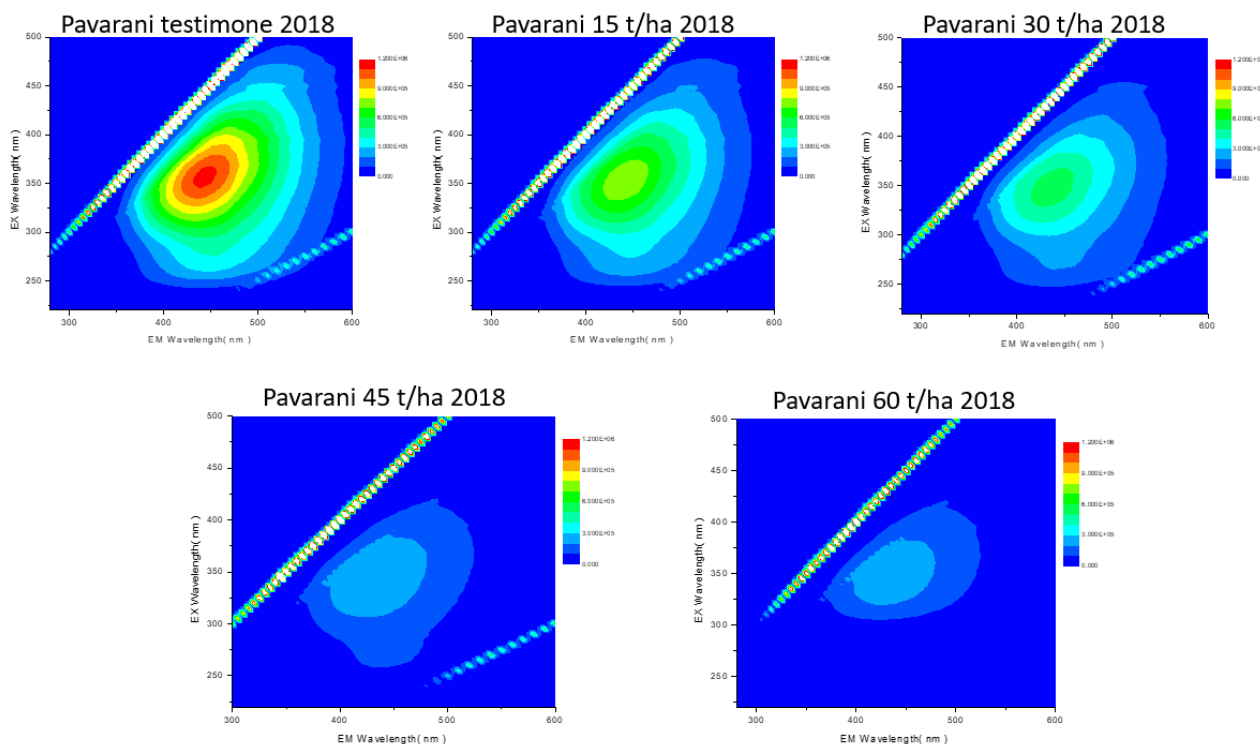


Figura 33 Grafici degli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione degli estratti acquosi dei suoli Pavarani 2018. Per ciascun grafico è mostrato come punto massimo la massima intensità di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza degli estratti acquosi dei suoli Pavarani 2018 trattati con biochar mostrano delle differenze significative rispetto al testimone (Figura 33). Si osserva che l'intensità di fluorescenza diminuisce all'aumentare delle t/ha di biochar applicate, in modo analogo a quanto si è ottenuto per gli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio e Ganazzoli 2018. Nel testimone l'intensità di fluorescenza massima è $9,00 \times 10^5$. Nel trattamento con 15 t/ha il valore massimo di intensità di fluorescenza è $7,00 \times 10^5$, nel trattamento con 30 t/ha di biochar è $5,00 \times 10^5$ e nei trattamenti con 45 e 60 t/ha di biochar è $2,00 \times 10^5$.

I risultati ottenuti dall'analisi in fluorescenza a matrice di emissione-eccitazione possono essere correlati con quanto commentato precedentemente. Dalle analisi quantitative si è evinto che nell'anno di primo campionamento dei suoli dopo lo spargimento del biochar le concentrazioni di DOC e i valori di $SUVA_{254}$ non variano significativamente rispetto al testimone nel caso dei campioni appartenenti alle Aziende Agricole Dall'Olio e Ganazzoli. I risultati ottenuti dalla spettroscopia di assorbimento molecolare UV-visibile di questi campioni sono confermati da quanto ottenuto negli spettri di fluorescenza. La fluorescenza è una proprietà peculiare di alcuni dei principali composti aromatici, quindi è possibile correlare i valori di $SUVA_{254}$ con l'intensità di fluorescenza osservata.

Tale relazione tra i valori di SUVA₂₅₄ e l'aromaticità del DOM risultano evidenti nel 2018. Infatti, i valori di SUVA₂₅₄ di tutti i campioni hanno mostrato una diminuzione all'aumentare delle t/ha di biochar. La decrescente aromaticità del DOM è confermata dai risultati ottenuti in fluorescenza, in cui l'intensità di fluorescenza diminuisce all'aumentare delle t/ha di biochar per tutti i campioni delle tre Aziende Agricole.

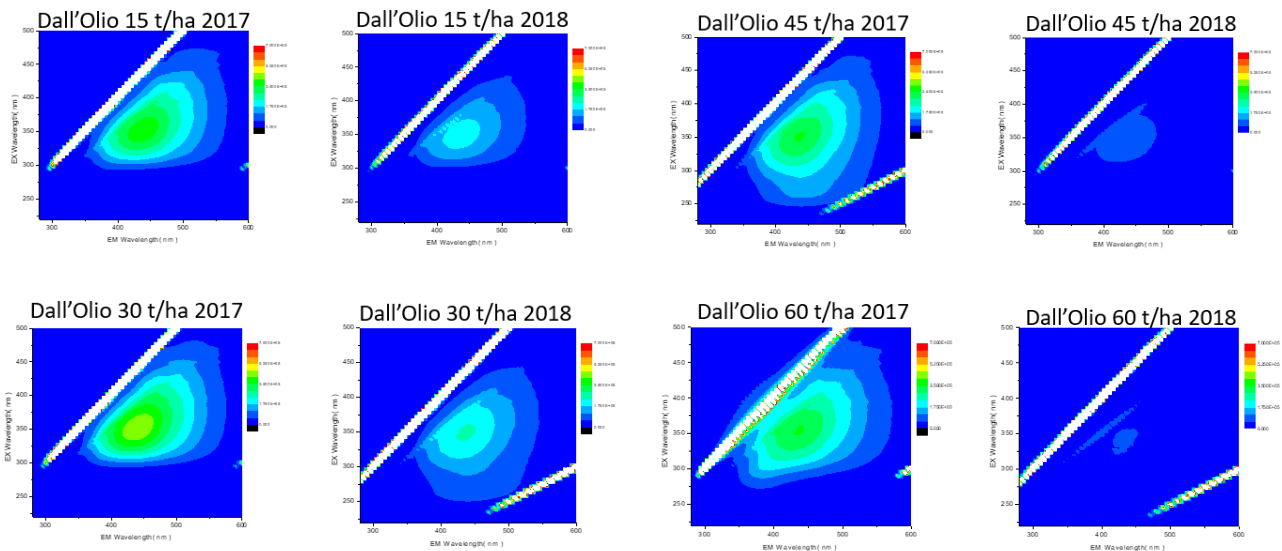


Figura 34 Confronto 2017-2018 dei grafici di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione ottenuti per gli estratti acquosi dei suoli Dall'Olio

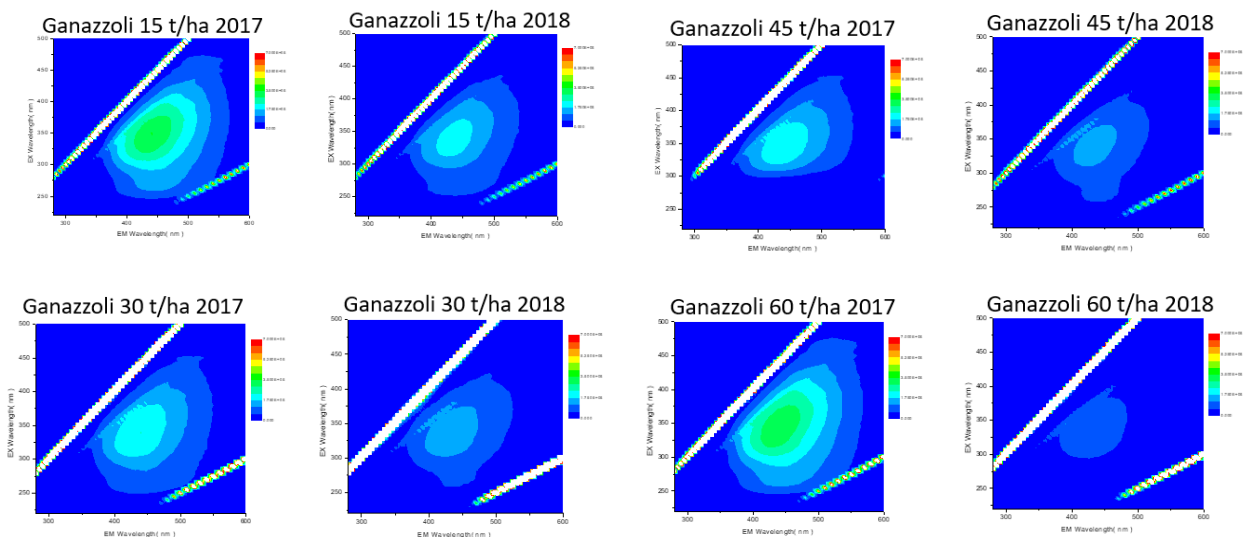


Figura 35 Confronto 2017-2018 dei grafici di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione ottenuti per gli estratti acquosi dei suoli Ganazzoli

Per quanto riguarda i campioni Dall'Olio e Ganazzoli dal 2017 al 2018 i valori di $SUVA_{254}$ sono diminuiti con la seconda applicazione di biochar nel 2018, indice di una minore aromaticità del DOM, che è confermata dai grafici dell'analisi in fluorescenza nei quali si osserva una diminuzione dell'intensità di fluorescenza tra i vari trattamenti con biochar dal 2017 al 2018 (Figura 34, Figura 35).

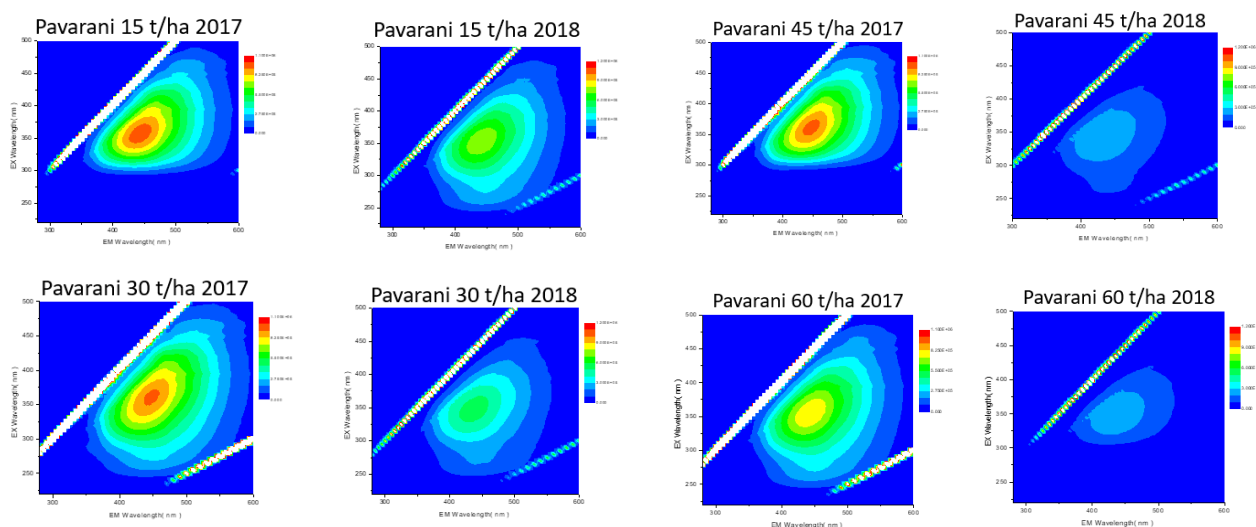


Figura 36 Confronto 2017-2018 dei grafici di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione ottenuti per gli estratti acquosi dei suoli Pavarani

Per quanto riguarda i campioni Pavarani, i valori di $SUVA_{25}$ diminuiscono dal 2017 al 2018 e allo stesso modo l'intensità di fluorescenza diminuisce da un anno all'altro (Figura 36). Dunque, nonostante il diverso comportamento nel rilascio di DOC nel 2018 rispetto ai campioni Dall'Olio e Ganazzoli, la qualità del DOM risulta modificata come nei due casi precedenti.

5. CONCLUSIONI E COMMENTI FINALI

5.1. BIOCHAR

In questo studio è stata valutata l'influenza della temperatura di pirolisi, del gas di trasporto adoperato durante il processo di pirolisi e del tipo di biomassa di partenza sul rilascio di DOM dal punto di vista quantitativo e qualitativo. Sono stati analizzati nove biochar: tre prodotti con fanghi di depurazione utilizzando N_2 (BCSSL 500 N_2 , BCSSL 600 N_2 , BCSSL 700 N_2), tre prodotti con un mix di fanghi di depurazione e biomassa vegetale utilizzando N_2 (BCSSL 500 N_2 6:4, BCSSL 600 N_2 6:4, BCSSL 700 N_2 6:4) e altri tre prodotti con fanghi di depurazione utilizzando CO_2 (BCSSL 500 CO_2 , BCSSL 600 CO_2 , BCSSL 700 CO_2).

Le analisi hanno mostrato che i parametri di pirolisi, come la temperatura e il gas di trasporto, e il tipo di biomassa di partenza hanno un effetto sulle concentrazioni di DOC rilasciate dal biochar. In particolare, i risultati mostrano che a temperature di pirolisi crescenti (da 500°C a 700°C) le concentrazioni di DOC rilasciate in soluzione dai biochar diminuiscono. Anche in letteratura si riportano risultati analoghi. La diminuzione delle concentrazioni di DOC all'aumentare della temperatura di pirolisi potrebbe essere dovuta alla crescente degradazione dei composti organici labili presenti nel biochar. In questo modo il biochar risulta essere maggiormente caratterizzato da carbonio in forma stabile, il quale tende a dissolversi meno in soluzione come DOC. Inoltre, questo andamento del DOC con l'aumentare della temperatura di pirolisi potrebbe essere spiegato dal fatto che a temperature elevate i prodotti di pirolisi vengono intrappolati nella matrice o rimossi come vapori più efficacemente, riducendo la quantità di carbonio che potrebbe essere rilasciato come DOC. Si è, inoltre, dimostrato che i biochar prodotti dal mix di fanghi di depurazione e biomassa vegetale rilasciano concentrazioni di DOC maggiori, nelle stesse condizioni di pirolisi (gas di trasporto e temperatura) rispetto a quelli prodotti solo con fanghi di depurazione, in quanto l'incorporazione di lignina determina un arricchimento di carbonio organico.

Dal presente studio si è mostrato che la spettroscopia di assorbimento molecolare UV-visibile rappresenta una buona metodologia di analisi per indagare le caratteristiche chimiche della frazione organica mobile del biochar. In particolare, i valori di SUVA₂₅₄ sono in grado di stimare il contenuto aromatico del DOM. Inoltre, si evince che i metodi spettroscopici come la spettrofluorimetria in matrice di emissione-eccitazione forniscono informazioni ulteriori sull'entità e le caratteristiche chimiche della frazione organica mobile del biochar.

I risultati hanno confermato che all'aumentare della temperatura di pirolisi i valori di SUVA₂₅₄ aumentano. Questo mostra che effettivamente il biochar prodotto a temperature crescenti risulta caratterizzato da una maggiore aromaticità. L'aggiunta di biomassa vegetale modifica i valori di SUVA₂₅₄, diminuendoli rispetto a quelli dei biochar prodotti con N₂ ma solo da fanghi di depurazione. Questo è coerente con quanto detto precedentemente circa l'incorporazione di lignina dovuta all'aggiunta di biomassa vegetale che arricchisce il biochar di carbonio degradabile. I biochar prodotti con CO₂ evidenziano valori di SUVA₂₅₄ più bassi rispetto ai biochar prodotti con N₂ e intensità di fluorescenza minori.

Attualmente il gas di trasporto più utilizzato è N₂ ma recentemente si è fatto utilizzo anche di CO₂. La scelta del gas di trasporto influenza le rese di prodotti ottenibili con la pirolisi (biochar, bio-olio,

syngas). Alcuni studi hanno mostrato che utilizzare la CO₂ come gas di trasporto può avere un effetto di riduzione degli anelli benzenici e dei gruppi metilici ed etilici del biochar (Manara and Zabaniotou 2012). Nel presente studio i biochar prodotti con CO₂ rilasciano le maggiori concentrazioni di DOC che risultano avere un contenuto aromatico inferiore rispetto agli altri biochar. Questo potrebbe essere spiegato proprio dalla riduzione degli anelli benzenici durante il processo di pirolisi in presenza di CO₂, che determina così un materiale caratterizzato da una minore aromaticità. La minore aromaticità dei biochar prodotti utilizzando CO₂ rispetto a quelli prodotti utilizzando N₂, potrebbe rendere questi biochar più affini all'adsorbimento di idrocarburi policiclici aromatici se applicati come materiale per bonificare acque o suoli contaminati. Tuttavia, bisogna considerare che ridurre il contenuto aromatico del biochar potrebbe significare diminuire la sua resistenza alla degradazione e questo risulta un aspetto importante se questi biochar sono pensati per un potenziale utilizzo come ammendanti in agricoltura. Questo aspetto fa sì che la produzione di biochar con CO₂ risulti una metodologia da approfondire, discriminando a monte del processo produttivo il tipo di applicazione a cui il biochar prodotto è destinato.

In conclusione, aumentare la temperatura di pirolisi potrebbe produrre biochar con una stabilità maggiore. Questo risulta un aspetto importante se si pensa ad una applicazione agronomica dei biochar, i quali potrebbero fornire ai suoli carbonio in forma stabile migliorando la fertilità dei terreni e diminuendo la possibilità che questo carbonio si converta in CO₂ atmosferica. Inoltre, si è mostrato che il tipo di biomassa utilizzata è in grado di influenzare la composizione e la stabilità del biochar prodotto. Nel presente studio si è mostrato che il gas di trasporto modifica il prodotto finale. L'N₂ contribuisce a produrre un biochar caratterizzato da una struttura aromatica stabile, tuttavia l'utilizzo di CO₂ potrebbe essere una metodologia da approfondire visto il beneficio funzionale nello sfruttare la CO₂ di origine antropogenica e la possibilità di utilizzare il biochar così prodotto per scopi di bonifica ambientale.

5.2. SUOLI TRATTATI CON BIOCHAR

I risultati ottenuti dal presente studio mostrano che il carbonio organico presente nei suoli ha una complessa dinamica di formazione e distribuzione. Si osserva, infatti, un aumento delle concentrazioni di carbonio organico solo nei suoli Ganazzoli, mentre nei suoli Dall'Olio e Pavarani l'aumento risulta meno evidente. Anche per quanto riguarda la perdita di carbonio sotto forma di carbonio organico disciolto (DOC), la variabilità dei risultati ottenuti dai campioni delle tre Aziende Agricole mostra che la dinamica e le interazioni del materiale organico disciolto con i suoli dipende da molti fattori. Infatti, nel 2017 i campioni Dall'Olio e Ganazzoli non hanno mostrato differenze

significative nelle concentrazioni di DOC rilasciate dai suoli trattati con biochar rispetto al testimone senza biochar. Mentre i campioni Pavarani, nello stesso anno, hanno mostrato una leggera diminuzione del DOC rispetto al controllo. Nel secondo anno di applicazione del biochar (2018) i campioni Dall'Olio e Ganazzoli mostrano una diminuzione delle concentrazioni di DOC all'aumentare delle t/ha di biochar, mentre per i campioni Pavarani si osserva un aumento delle stesse. In definitiva, è possibile affermare che il biochar non ha influenzato in modo significativo la quantità di DOC rilasciato dai suoli in soluzione e che gli effetti dell'aggiunta di biochar sulle concentrazioni di DOC possono dipendere da numerosi fattori ambientali, tra i quali la tipologia di suolo.

Le tre Aziende Agricole presentate in questo studio si trovano in un territorio in cui i suoli sono notoriamente ricchi di carbonio organico e argille grazie ai motivi descritti nei paragrafi precedenti. In alcuni studi, citati precedentemente, è stato mostrato che, quando il biochar è aggiunto in suoli ricchi di carbonio e argille, non determina un aumento delle concentrazioni di DOC, anzi, è in grado di diminuirle. Questo indica che il biochar è in grado di adsorbire il materiale organico nativo dei suoli in cui viene aggiunto, limitando le perdite di carbonio. Questo meccanismo di interazione del biochar con i suoli potrebbe giustificare i risultati dei campioni delle Aziende Agricole Dall'Olio e Ganazzoli e dopo il secondo spargimento del biochar nel 2018 risulta maggiormente evidente. Infatti, nel 2018 si osserva che le concentrazioni di DOC diminuiscono all'aumentare delle t/ha di biochar (non sempre in modo lineare). Invece, nel 2017 le concentrazioni di DOC rispetto al testimone risultano solo leggermente diminuite.

Dal 2017 al 2018 le tre Aziende Agricole hanno sostituito la coltura presente. Il cambio di colture e le conseguenti pratiche agronomiche necessarie possono determinare un'influenza sul contenuto di carbonio presente nei suoli e, conseguentemente, anche l'effetto dell'aggiunta di biochar sul rilascio di DOC. Ad esempio, la comune pratica agricola di lasciare sui campi i residui della coltura precedente potrebbe incrementare il contenuto di carbonio organico nel suolo. L'effetto di eventuali pratiche agronomiche si potrebbe riscontrare osservando i campioni testimone, in cui non è stato aggiunto biochar, proprio per discriminare il contributo del biochar da quello di eventuali operazioni agronomiche. Le concentrazioni di DOC nei campioni testimone del 2017 non risultano particolarmente diverse da quelle del 2018, ad eccezione del testimone Dall'Olio 2018 che risulta avere una concentrazione di DOC maggiore rispetto al testimone 2017. Dunque, il cambiamento nelle concentrazioni di DOC osservato con il secondo spargimento di biochar potrebbe essere dovuto proprio all'applicazione di biochar nei suoli, tuttavia la dinamica di formazione del DOC

risulta complessa. L'aumento delle concentrazioni di DOC nel secondo anno di sperimentazione potrebbe essere dovuto alle trasformazioni chimiche e fisiche a cui il biochar e il suolo sono sottoposti. Infatti, le radici e le pratiche agronomiche possono frantumare la matrice biochar e la matrice suolo in particelle sempre più fini, le quali possono introdurre più DOC rispetto a particelle più grossolane. Questo potrebbe confermare quanto riportato da (Jiang, Haddix, and Cotrufo 2016), ovvero che il biochar potrebbe decomporsi più rapidamente in ambiente di quanto sia stato stimato in esperimenti di laboratorio a causa dei fattori di "disturbo" citati. In campo agronomico l'incremento nella produzione di DOC grazie all'applicazione di biochar potrebbe essere un aspetto positivo in quanto aumenta la mobilità del carbonio negli strati più profondi del suolo, favorendo in questo modo il sequestro di carbonio. Tuttavia, il rilascio di DOC potrebbe rappresentare una perdita di carbonio per il suolo se questo viene mineralizzato dai microrganismi oppure lisciviato dagli eventi atmosferici e allontanato dal sistema. L'aumento di DOC si riscontra solo osservando i dati delle due applicazioni di biochar nel 2017 e nel 2018, ma all'interno dello stesso anno di campionamento le concentrazioni di DOC non aumentano con l'aumentare del biochar applicato (questo si verifica solo nel caso dei campioni Pavarani), anzi, addirittura diminuisce. Questo sta ad indicare che il biochar può fungere sia da fonte di carbonio organico disciolto, sia da materiale assorbente nei confronti del carbonio organico nativo del suolo.

Le analisi di caratterizzazione del DOM effettuate nel presente studio risultano fondamentali per indagare le caratteristiche chimiche del materiale organico rilasciato in soluzione.

I risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione mostrano che i valori di $SUVA_{254}$ sono un indice dell'aromaticità e dell'idrofobicità del DOM. Inoltre, i dati ottenuti dall'analisi di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione sono confrontabili con i valori di $SUVA_{254}$ ricavati dall'analisi spettroscopica di assorbimento molecolare UV-visibile.

Nel 2018 i campioni di tutte le Aziende Agricole presentano valori decrescenti di $SUVA_{254}$ all'aumentare delle t/ha di biochar. Al diminuire dell'aromaticità del DOM con l'aumentare delle t/ha di biochar diminuisce anche l'intensità di fluorescenza del DOM. Da quanto si legge in letteratura, osservare una diminuzione dell'aromaticità del DOM con l'applicazione di biochar, potrebbe indicare che il materiale organico è stato trattenuto all'interno della matrice suolo-biochar. Questo risulta essere un aspetto positivo dell'applicazione agronomica del biochar, in quanto indica che esso è in grado di trattenere carbonio stabile nei suoli.

Con la seconda applicazione del biochar nel 2018 i valori di $SUVA_{254}$ di tutti i campioni risultano in media diminuiti. Questo potrebbe essere dovuto alle trasformazioni chimiche a cui il biochar è sottoposto quando è aggiunto ai suoli, che determinano un aumento di gruppi idrofilici e delle reazioni di ossidazione superficiale. Con queste caratteristiche, i suoli contenenti biochar migliorano la propria capacità assorbente nei confronti di contaminanti organici. Per tanto, è possibile affermare che l'aggiunta di biochar è in grado di ridurre la biodisponibilità di contaminanti per le piante e di migliorare l'assorbimento di nutrienti dal terreno.

In conclusione, le analisi effettuate su una sperimentazione in campo agronomico del biochar hanno mostrato che discriminare il contributo del biochar al miglioramento della fertilità di suoli agricoli è uno studio che necessita di ulteriori approfondimenti. Sono stati osservati degli andamenti riguardanti le concentrazioni di DOC rilasciate dai suoli trattati con biochar, ma risulta difficile riscontrare una linearità, per cui è possibile affermare che il biochar non influenza in modo significativo la quantità di materiale organico disciolto. I metodi spettroscopici di assorbimento molecolare UV-visibile e di spettrofluorimetria in matrice di emissione-eccitazione producono dati concordi circa le proprietà ottiche del materiale organico rilasciato in soluzione dai suoli trattati con biochar e i risultati mostrano un andamento decrescente di aromaticità e fluorescenza del DOM collegato all'applicazione di biochar nei suoli, il quale è in grado di fungere come materiale assorbente e fonte di conservazione di carbonio per i suoli. Le componenti del DOM individuate negli spettri di fluorescenza in matrice di emissione-eccitazione sono principalmente sostanze umiche ad alto peso molecolare. L'individuazione è stata possibile confrontando i picchi di fluorescenza a determinate lunghezze d'onda di eccitazione e di emissione con altri studi sui suoli trattati con biochar e realizzati con la stessa metodologia di analisi. Le sostanze umiche individuate nei campioni delle Aziende Agricole mostrano una diminuzione in forma disciolta all'aumentare delle t/ha di biochar applicate. Questo indica che il biochar ha trattenuto queste sostanze organiche all'interno della matrice suolo-biochar. Si tratta di un aspetto positivo dell'applicazione in campo agronomico del biochar, in quanto le sostanze umiche svolgono una funzione importante per i suoli ad uso agricolo. Infatti, le sostanze umiche sono in grado di aumentare la capacità dei suoli di trattenere acqua migliorando così le possibilità di coltivazione anche condizioni di siccità. Dunque, il biochar potrebbe rappresentare una forma di conservazione delle sostanze umiche con effetti sulla produttività e la fertilità dei suoli.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Ahmad, Mahtab, Anushka Upamali Rajapaksha, Jung Eun Lim, Ming Zhang, Nanthi Bolan, Dinesh Mohan, Meththika Vithanage, Sang Soo Lee, and Yong Sik Ok. 2014. "Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review." *Chemosphere* 99:19–33.
- Baggs, Elizabeth M. 2011. "Soil Microbial Sources of Nitrous Oxide: Recent Advances in Knowledge, Emerging Challenges and Future Direction." *Current Opinion in Environmental Sustainability* 3(5):321–27.
- Barnes, Rebecca T., Morgan E. Gallagher, Caroline A. Masiello, Zuolin Liu, and Brandon Dugan. 2014. "Biochar-Induced Changes in Soil Hydraulic Conductivity and Dissolved Nutrient Fluxes Constrained by Laboratory Experiments." 9(9).
- Beesley, Luke and Nicholas Dickinson. 2011. "Soil Biology & Biochemistry Carbon and Trace Element Fluxes in the Pore Water of an Urban Soil Following Greenwaste Compost, Woody and Biochar Amendments, Inoculated with the Earthworm *Lumbricus Terrestris*." *Soil Biology and Biochemistry* 43(1):188–96.
- Biology, Organismal. 2013. "Biochar and Its Effects on Plant Productivity and Nutrient Cycling: A Meta-Analysis." 202–14.
- Brassard, Patrick, Stéphane Godbout, and Vijaya Raghavan. 2016. "Soil Biochar Amendment as a Climate Change Mitigation Tool: Key Parameters and Mechanisms Involved." *Journal of Environmental Management* 181:484–97.
- Brewer, C. E. and R. C. Brown. 2012. "Biochar." Pp. 357–84 in *Comprehensive Renewable Energy*. Vol. 5. Iowa State University, Ames, IA, United States: Elsevier Ltd.
- Bro, Rasmus. 1997. "PARAFAC. Tutorial and Applications." 38:149–71.
- Brodowski, Sonja, Wulf Amelung, Ludwig Haumaier, Clarissa Abetz, and Wolfgang Zech. 2005. "Morphological and Chemical Properties of Black Carbon in Physical Soil Fractions as Revealed by Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy." 128:116–29.

- Bruun, Esben W., Per Ambus, Helge Egsgaard, and Henrik Hauggaard-Nielsen. 2012. "Effects of Slow and Fast Pyrolysis Biochar on Soil C and N Turnover Dynamics." *Soil Biology and Biochemistry* 46:73–79.
- Carvalhais, N., M. Forkel, M. Khomik, J. Bellarby, M. Jung, M. Migliavacca, M. Mu, S. Saatchi, M. Santoro, M. Thurner, U. Weber, B. Ahrens, C. Beer, A. Cescatti, J. T. Randerson, and M. Reichstein. 2014. "Global Covariation of Carbon Turnover Times with Climate in Terrestrial Ecosystems." *Nature* 514(7521):213–17.
- Dash, P. K., Pratap Bhattacharyya, K. S. Roy, S. Neogi, and A. K. Nayak. 2019. "Environmental Constraints ' Sensitivity of Soil Organic Carbon Decomposition to Temperature , Management Practices and Climate Change." *Ecological Indicators* 107(April):105644.
- Doetterl, Sebastian, Antoine Stevens, Johan Six, Roel Merckx, Kristof Van Oost, Manuel Casanova Pinto, Angélica Casanova-katny, Cristina Muñoz, Mathieu Boudin, Erick Zagal Venegas, and Pascal Boeckx. 2015. "Soil Carbon Storage Controlled by Interactions between Geochemistry and Climate." 8(August).
- Dong, Xinliang, Guitong Li, Qimei Lin, and Xiaorong Zhao. 2017. "Catena Quantity and Quality Changes of Biochar Aged for 5 Years in Soil under Fi Eld Conditions." *Catena* 159(July):136–43.
- Enders, Akio, Kelly Hanley, Thea Whitman, Stephen Joseph, and Johannes Lehmann. 2012. "Characterization of Biochars to Evaluate Recalcitrance and Agronomic Performance." *Bioresource Technology* 114:644–53.
- Fu, Heyun, Huiting Liu, Jingdong Mao, Wenying Chu, Qilin Li, Pedro J. J. Alvarez, Xiaolei Qu, and Dongqiang Zhu. 2016. "Photochemistry of Dissolved Black Carbon Released from Biochar: Reactive Oxygen Species Generation and Phototransformation."
- Magdalena Konczak, Yanzheng Gao, Patryk Oleszczuk. "Carbon dioxide as a carrier gas and biomass addition decrease the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar produced from sewage sludge". *Chemosphere*. 228 (2019) 26-34
- Gerke, Jörg. 2019. "Black (Pyrogenic) Carbon in Soils and Waters: A Fragile Data Basis Extensively Interpreted." *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* 6(1):13.
- Ghidotti, Michele, Daniele Fabbri, and Andreas Hornung. 2017. "Pro Fi Les of Volatile Organic Compounds in Biochar: Insights into Process Conditions and Quality Assessment."

- Giagnoni, Laura, Anita Maienza, Silvia Baronti, Francesco Primo Vaccari, Lorenzo Genesio, Cosimo Taiti, Tania Martellini, Roberto Scodellini, Alessandra Cincinelli, Corrado Costa, Stefano Mancuso, and Giancarlo Renella. 2019. "Long-Term Soil Biological Fertility, Volatile Organic Compounds and Chemical Properties in a Vineyard Soil after Biochar Amendment." *Geoderma* 344(March):127–36.
- Gurwick, Noel P., Lisa A. Moore, Charlene Kelly, and Patricia Elias. 2013. "A Systematic Review of Biochar Research , with a Focus on Its Stability in Situ and Its Promise as a Climate Mitigation Strategy." 8(9).
- He, Lizhi, Huan Zhong, Guangxia Liu, Zhongmin Dai, Philip C. Brookes, and Jianming Xu. 2019. "Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils by Biochar: Mechanisms, Potential Risks and Applications in China." *Environmental Pollution* 252:846–55.
- Hossain, Mustafa K., Vladimir Strezov, K. Yin Chan, Artur Ziolkowski, and Peter F. Nelson. 2011. "Influence of Pyrolysis Temperature on Production and Nutrient Properties of Wastewater Sludge Biochar." *Journal of Environmental Management* 92(1):223–28.
- Hu, Xun and Mortaza Gholizadeh. 2019. "Biomass Pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage." *Journal of Energy Chemistry* 39(x):109–43.
- Huang, Mei, Zhongwu Li, Ninglin Luo, Ren Yang, Jiajun Wen, Bin Huang, and Guangming Zeng. 2019. "Application Potential of Biochar in Environment: Insight from Degradation of Biochar-Derived DOM and Complexation of DOM with Heavy Metals." *Science of the Total Environment* 646:220–28.
- Huang, Ruilin, Zhenyi Zhang, Xian Xiao, Na Zhang, Xiaoyue Wang, and Zeping Yang. 2019. "Science of the Total Environment Structural Changes of Soil Organic Matter and the Linkage to Rhizosphere Bacterial Communities with Biochar Amendment in Manure Fertilized Soils." *Science of the Total Environment* 692(71):333–43.
- Hussain, Mubshar, Muhammad Farooq, Ahmad Nawaz, Abdullah M. Al-Sadi, Zakaria M. Solaiman, Salem S. Alghamdi, Ume Ammara, Yong Sik Ok, and Kadambot H. M. Siddique. 2017. "Biochar for Crop Production: Potential Benefits and Risks." *Journal of Soils and Sediments* 17(3):685–716.

- Jamieson, Tyler, Eric Sager, and Céline Guéguen. 2014. "Characterization of Biochar-Derived Dissolved Organic Matter Using UV-Visible Absorption and Excitation-Emission Fluorescence Spectroscopies." *Chemosphere* 103:197–204.
- Jiang, Xinyu, Michelle L. Haddix, and M. Francesca Cotrufo. 2016. "Soil Biology & Biochemistry Interactions between Biochar and Soil Organic Carbon Decomposition : Effects of Nitrogen and Low Molecular Weight Carbon Compound Addition." *Soil Biology and Biochemistry* 100:92–101.
- Ko, Magdalena, Patryk Oleszczuk, and Krzysztof Ró. 2019. "Application of Different Carrying Gases and Ratio between Sewage Sludge and Willow for Engineered (Smart) Biochar Production." 29(October 2018):20–28.
- Kookana, R. A. I. S. and J. A. N. O. Skjemstad. 2006. "NMR Characterization of 13 C-Benzene Sorbed to Natural and Prepared Charcoals." 40(6):1764–69.
- Kotowska, Urszula, Maciej Żalikowski, and Valery A. Isidorov. 2012. "HS-SPME/GC-MS Analysis of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds Emitted from Municipal Sewage Sludge." *Environmental Monitoring and Assessment* 184(5):2893–2907.
- Lehmann, Johannes and Markus Kleber. 2015. "Perspective The Contentious Nature of Soil Organic Matter." 0–8.
- Li, Ming, Afeng Zhang, Haiming Wu, Hai Liu, and Jialong Lv. 2017. "Predicting Potential Release of Dissolved Organic Matter from Biochars Derived from Agricultural Residues Using Fluorescence and Ultraviolet Absorbance." *Journal of Hazardous Materials* 334:86–92.
- Liu, Cheng-hua, Wenying Chu, Hui Li, Stephen A. Boyd, Brian J. Teppen, and Jingdong Mao. 2019. "Geoderma Quantification and Characterization of Dissolved Organic Carbon from Biochars." *Geoderma* 335(April 2018):161–69.
- Liu, Cheng-Hua, Wenying Chu, Hui Li, Stephen A. Boyd, Brian J. Teppen, Jingdong Mao, Johannes Lehmann, and Wei Zhang. 2019. "Quantification and Characterization of Dissolved Organic Carbon from Biochars." *Geoderma* 335:161–69.
- Liu, Peng, Carol J. Ptacek, David W. Blowes, William R. Berti, and Richard C. Landis. 2015. "Aqueous Leaching of Organic Acids and Dissolved Organic Carbon from Various Biochars Prepared at Different Temperatures."

- Liu, Zuolin, Brandon Dugan, Caroline A. Masiello, Rebecca T. Barnes, Morgan E. Gallagher, and Helge Gonnermann. 2016. "Impacts of Biochar Concentration and Particle Size on Hydraulic Conductivity and DOC Leaching of Biochar – Sand Mixtures." *JOURNAL OF HYDROLOGY* 533:461–72.
- Lorenz, Klaus and Rattan Lal. 2014. "Biochar Application to Soil for Climate Change Mitigation by Soil Organic Carbon Sequestration." 651–70.
- Ma, Ningning, Lili Zhang, Yulan Zhang, Lijie Yang, and Chunxiao Yu. 2016. "Biochar Improves Soil Aggregate Stability and Water Availability in a Mollisol after Three Years of Field Application." 1–10.
- Magdalena Kończaka, Patryk Oleszczukb, Krzysztof Różyłoc. "Application of different carrying gases and ratio between sewage sludge and willow for engineered (smart) biochar production" *Journal of different CO₂ utilization*. 29 (2019) 20-28
- Maienza, Anita, Silvia Baronti, Alessandra Cincinelli, Tania Martellini, Antonio Grisolia, Franco Miglietta, Giancarlo Renella, Silvia Rita Stazi, Francesco Primo Vaccari, and Lorenzo Genesio. 2017. "Biochar Improves the Fertility of a Mediterranean Vineyard without Toxic Impact on the Microbial Community." *Agronomy for Sustainable Development* 37(5).
- Manara, P. and A. Zabaniotou. 2012. "Towards Sewage Sludge Based Biofuels via Thermochemical Conversion - A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Mohan, Dinesh, Ankur Sarswat, Yong Sik Ok, and Charles U. Pittman. 2014. "Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent - A Critical Review." *Bioresource Technology* 160:191–202.
- Mukherjee, Atanu and Andrew R. Zimmerman. 2013. "Geoderma Organic Carbon and Nutrient Release from a Range of Laboratory-Produced Biochars and Biochar – Soil Mixtures." *Geoderma* 193–194:122–30.
- Murphy, Kathleen R., Colin A. Stedmon, Daniel Graeber, and Rasmus Bro. 2013. "Fluorescence Spectroscopy and Multi-Way Techniques. PARAFAC." *Analytical Methods* 5(23):6557–66.
- Nelissen, Victoria, Biplob Kumar Saha, Greet Ruyschaert, and Pascal Boeckx. 2014. "Effect of Different Biochar and Fertilizer Types on N₂O and NO Emissions." *Soil Biology and Biochemistry* 70:244–55.

- Paetsch, Lydia, Carsten W. Mueller, Cornelia Rumpel, Šárka Angst, Alexandra C. Wiesheu, Cyril Girardin, Natalia P. Ivleva, Reinhard Niessner, and Ingrid Kögel-knabner. 2017. "Organic Geochemistry A Multi-Technique Approach to Assess the Fate of Biochar in Soil and to Quantify Its Effect on Soil Organic Matter Composition." *Organic Geochemistry* 112:177–86.
- Park, Jong Hwan, Jim J. Wang, Seong Heon Kim, Se Won Kang, Chang Yoon Jeong, Jong Rok Jeon, Ki Hun Park, Ju Sik Cho, Ronald D. Delaune, and Dong Cheol Seo. 2019. "Cadmium Adsorption Characteristics of Biochars Derived Using Various Pine Tree Residues and Pyrolysis Temperatures." *Journal of Colloid and Interface Science* 553:298–307.
- Press, Article I. N. 2007. "Labile , Recalcitrant , and Inert Organic Matter in Mediterranean Forest Soils." 39:202–15.
- Qian, Ting-Ting, Ping Wu, Qiu-Ying Qin, Ying-Nan Huang, Yu-Jun Wang, and Dong-Mei Zhou. 2019. "Screening of Wheat Straw Biochars for the Remediation of Soils Polluted with Zn (II) and Cd (II)." *Journal of Hazardous Materials* 362:311–17.
- Quan, Guixiang, Qinya Fan, Andrew R. Zimmerman, Jianxiong Sun, Liqiang Cui, Hailong Wang, Bin Gao, and Jinlong Yan. 2020. "Effects of Laboratory Biotic Aging on the Characteristics of Biochar and Its Water-Soluble Organic Products." *Journal of Hazardous Materials* 382(April 2019):121071.
- Rastogi, M., S. Singh, and H. Pathak. 2002. "Emission of Carbon Dioxide from Soil." *Current Science* 82(5):510–17.
- Reggiani, Roberto, Sandro Cornali, and Maria Roberta. 2019. "RIFASA e ACCHIAPPACARBONIO Le Prove Agronomiche."
- Rizwan, Muhammad, Shafaqat Ali, Muhammad Farooq Qayyum, Muhammad Ibrahim, Muhammad Zia-ur-Rehman, Tahir Abbas, and Yong Sik Ok. 2016. "Mechanisms of Biochar-Mediated Alleviation of Toxicity of Trace Elements in Plants: A Critical Review." *Environmental Science and Pollution Research* 23(3):2230–48.
- Rombolà, Alessandro G., Giovanni Marisi, Cristian Torri, Daniele Fabbri, Alessandro Buscaroli, Michele Ghidotti, and Andreas Hornung. 2015. "Relationships between Chemical Characteristics and Phytotoxicity of Biochar from Poultry Litter Pyrolysis." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63(30):6660–67.

- Romero, Carlos M., Richard E. Engel, Juliana D. Andrilli, Perry R. Miller, and Roseann Wallander. 2019. "Compositional Tracking of Dissolved Organic Matter in Semiarid Wheat-Based Cropping Systems Using Fluorescence EEMs-PARAFAC and Absorbance Spectroscopy." *Journal of Arid Environments* 167(August 2018):34–42.
- Scharlemann, Jörn P. W., Edmund V. J. Tanner, Roland Hiederer, Valerie Kapos, Jörn Pw, Edmund V. J. Tanner, Roland Hiederer, and Valerie Kapos. 2014. "Global Soil Carbon : Understanding and Managing the Largest Terrestrial Carbon Pool Global Soil Carbon : Understanding and Managing the Largest Terrestrial Carbon Pool." 3004.
- Shen, Ying Shuiian, Shan Li Wang, Yu Min Tzou, Ya Yi Yan, and Wen Hui Kuan. 2012. "Removal of Hexavalent Cr by Coconut Coir and Derived Chars - The Effect of Surface Functionality." *Bioresource Technology* 104:165–72.
- Skjemstad, Jan O., Donald C. Reicosky, Alan R. Wilts, and Janine A. McGowan. 2002. "Charcoal Carbon in U . S . Agricultural Soils." 1249–55.
- Smebye, Andreas, Vanja Alling, Rolf D. Vogt, Tone C. Gadmar, Jan Mulder, Gerard Cornelissen, and Sarah E. Hale. 2016. "Chemosphere Biochar Amendment to Soil Changes Dissolved Organic Matter Content and Composition." *Chemosphere* 142:100–105.
- Sohi, S. P., E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol. 2010. "A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil." *Advances in Agronomy* 105:47–82.
- Stedmon, Colin A. and Rasmus Bro. 2008. "OCEANOGRAPHY : METHODS Characterizing Dissolved Organic Matter Fluorescence with Parallel Factor Analysis : A Tutorial." 572–79.
- Suliman, Waled, James B. Harsh, Nehal I. Abu-Lail, Ann-Marie Fortuna, Ian Dallmeyer, and Manuel Garcia-Perez. 2016. "Influence of Feedstock Source and Pyrolysis Temperature on Biochar Bulk and Surface Properties." *Biomass and Bioenergy* 84:37–48.
- Sun, Xiaolu, Zuoxin Tang, Michael G. Ryan, Yeming You, and Osbert Jianxin Sun. 2019. "Changes in Soil Organic Carbon Contents and Fractionations of Forests along a Climatic Gradient in China." 1–12.
- Tian, H., C. Lu, J. Yang, K. Banger, D. N. Huntzinger, C. R. Schwalm, A. M. Michalak, R. Cook, P. Ciais, D. Hayes, M. Huang, A. Ito, A. K. Jain, H. Lei, J. Mao, S. Pan, W. M. Post, S. Peng, B. Poulter, W. Ren, D. Ricciuto, K. Schaefer, X. Shi, B. Tao, W. Wang, Y. Wei, Q. Yang, B. Zhang, and N. Zeng.

2015. "Global Patterns and Controls of Soil Organic Carbon Dynamics as Simulated by Multiple Terrestrial Biosphere Models: Current Status and Future Directions." *Global Biogeochemical Cycles* 29(6):775–92.

Uchimiya, Minori, Syuntaro Hiradate, and Michael Jerry Antal. 2015. "Influence of Carbonization Methods on the Aromaticity of Pyrogenic Dissolved Organic Carbon."

Verma, Mausam, Naceur M'hamdi, Zeineb Dkhili, Satinder Kaur Brar, and Kshipra Misra. 2014. "Thermochemical Transformation of Agro-Biomass into Biochar: Simultaneous Carbon Sequestration and Soil Amendment." Pp. 51–70 in *Biotransformation of Waste Biomass into High Value Biochemicals*, edited by S. K. Brar, G. S. Dhillon, and C. R. Soccol. New York, NY: Springer New York.

Wang, Jian, Kang Xia, Michael Gatheru Waigi, Yanzheng Gao, Emmanuel Stephen Odinga, Wanting Ling, and Juan Liu. 2018. "Application of Biochar to Soils May Result in Plant Contamination and Human Cancer Risk Due to Exposure of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Environment International* 121:169–77.

Wang, Jianlong and Shizong Wang. 2019. "Preparation, Modification and Environmental Application of Biochar: A Review." *Journal of Cleaner Production* 227:1002–22.

Wei, Siye, Mengbo Zhu, Xingjun Fan, Jianzhong Song, Kaiming Li, Wanglu Jia, and Haiyan Song. 2019. "Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock on Carbon Fractions of Biochar Produced from Pyrolysis of Rice Straw, Pine Wood, Pig Manure and Sewage Sludge." *Chemosphere* 218:624–31.

Westgate, Mark. 2013. "Assessing Potential of Biochar for Increasing Water-Holding Capacity of Sandy Soils." 132–43.

Whitman, Thea, Charles F. Nicholson, Dorisel Torres, and Johannes Lehmann. 2011. "Climate Change Impact of Biochar Cook Stoves in Western Kenyan Farm Households: System Dynamics Model Analysis." *Environmental Science and Technology* 45(8):3687–94.

Wu, Haiming, Xuyang Dong, and Hai Liu. 2018. "Evaluating Fluorescent Dissolved Organic Matter Released from Wetland-Plant Derived Biochar: Effects of Extracting Solutions." *Chemosphere* 212:638–44.

Wu, Haiming, Yanshan Qi, Lu Dong, Xin Zhao, and Hai Liu. 2019. "Chemosphere Revealing the Impact

of Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter Released from the Biochar Prepared from *Typha Orientalis*.” *Chemosphere* 228:264–70.

XIE, Wenming, Shanshan ZHANG, Lin RUAN, Mingyue YANG, Weiming SHI, Hailin ZHANG, and Weihua LI. 2017. “Evaluating Soil Dissolved Organic Matter Extraction Using Three-Dimensional Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy.” *Pedosphere* 27(5):968–73.

Yang, Xue, Shiqiu Zhang, Meiting Ju, and Le Liu. 2019. “Preparation and Modification of Biochar Materials and Their Application in Soil Remediation.” *Applied Sciences* 9(7):1365.

Zhang, Jining, Guifa Chen, Huifeng Sun, Sheng Zhou, and Guoyan Zou. 2016. “Straw Biochar Hastens Organic Matter Degradation and Produces Nutrient-Rich Compost.” *Bioresource Technology* 200:876–83.

Zhang, Junjie, Jingai Shao, Qianzheng Jin, Ziqing Li, Xiong Zhang, Yingquan Chen, Shihong Zhang, and Hanping Chen. 2019. “Sludge-Based Biochar Activation to Enhance Pb(II) Adsorption.” *Fuel* 252(April):101–8.

Zhang, M. and Z. He. 2015. “Characteristics of Dissolved Organic Carbon Revealed by Ultraviolet–Visible Absorbance and Fluorescence Spectroscopy: The Current Status and Future Exploration.” *Labile Organic Matter—Chemical Compositions, Function, and Significance in Soil and the Environment* 1–22.

Zheng, Wei, Mingxin Guo, Teresa Chow, Douglas N. Bennett, and Nandakishore Rajagopalan. 2010. “Sorption Properties of Greenwaste Biochar for Two Triazine Pesticides.” *Journal of Hazardous Materials* 181(1–3):121–26.

7. SITOGRAFIA

<https://ambiente.regione.emilia-romagna.it/it/geologia/pubblicazioni/cartografia-suoli/carta-pedologica-fattori-pedologici>

<https://biochar-international.org/>

www.RIFASA.it

8. RICONOSCIMENTI

Ringrazio l'Azienda Agraria Sperimentale Stuard e le Aziende Agricole Dall'Olio, Ganazzoli e Pavarani per aver reso possibile la realizzazione di questo studio mettendo a disposizione i campioni relativi al progetto PSR 2016 dell'Emilia-Romagna "RIFASA".

Ringrazio il mio correlatore, il Dott. Alessandro Girolamo Rombolà, in modo particolare per la sua disponibilità. Ha saputo indirizzarmi e allo stesso tempo mi ha insegnato che, nonostante alcune volte ci si possa sentire all'inizio di una lunga e faticosa scalinata, le nostre capacità sono sempre al di sopra delle nostre stesse aspettative.

Ringrazio tutto il *team* del Tecnopolo di Rimini, per il supporto nei momenti di sconforto e per le pause pranzo ricche di risate e complicità. Ringrazio anche il Professore Ivano Vassura per l'interesse mostrato verso il mio lavoro e per l'incoraggiamento a proseguire perseverando.

Infine, vorrei ringraziare il mio relatore, il Professore Daniele Fabbri, che dalla laurea triennale mi accompagna in questo percorso. Ha saputo comprendere le mie preoccupazioni e con il suo approccio mi ha fatto capire, forse inconsapevolmente, che le ansie si superano con la convinzione dei passi fatti e la passione per il proprio lavoro.