

**Endbericht zum Kooperations-Forschungsprojekt zwischen der
BGR Hannover und der Universität Bonn**

Vertrags-Nr.: 206-4500035451

Projektleitung

Amelung, Wulf, Prof. Dr./ Siemens, Jan, Dr.¹

Bearbeiter

Borchard, Nils, Dipl. geogr.

Institut

INRES - Bodenwissenschaften

Universität Bonn

53115 Bonn

Tel.: 0228 / 73 2780

Fax.: 0228 / 73 2782

Mail: wulf.amelung@uni-bonn.de, jan.siemens@uni-bonn.de, nils.borchard@uni-bonn.de

Thema

Untersuchung langfristiger Funktionen und Auswirkungen von pyrogenem Kohlenstoff (BC) in Böden sowie dessen Interaktion mit der Bodenmatrix

Kennwort: pyrogener Kohlenstoff

Fachgebiet: Bodenwissenschaften

Arbeitsrichtung: Organische Bodensubstanz und pyrogener Kohlenstoff

Förderzeitraum und Berichtszeitraum

Förderzeitraum: 01.07.2007 bis 30.06.2010; 36 Monate

Bearbeitungszeitraum: 01.02.2008 bis 30.09.2011 mit 2-monatiger Unterbrechung; 43 Monate

Im Auftrag der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover

¹ Als Nachfolger von Dr. Volker Laabs

Kurzfassung

Während der Verkohlung von Biomasse zur Energiegewinnung entsteht pyrogener Kohlenstoff (Black Carbon, BC) als Nebenprodukt. Dieser BC kann energetisch genutzt werden, möglicherweise aber auch als Bodenhilfsstoff (BHS) und Kohlenstoffspeicher, wobei die Effekte von BC in Böden weitgehend ungeklärt sind. Mit diesem Forschungsvorhaben sollen Eigenschaften und Wirkungen dieser Biokohlen auf Bodeneigenschaften und Biomasseproduktion untersucht werden.

Als Versuchsmaterialien verwendeten wir Vergasungskoks (VK), eine Holzkohle (HK) und eine Flash-Pyrolyse Kohle (PK). Diese Biokohlen wurden physikalisch-chemisch charakterisiert. Es folgten Untersuchungen zur Adsorptionfähigkeit von Mikronährstoffen (Cu und S) an frischen und kompostierten Biokohlen, um das Potenzial dieser Kohlen für eine Retention von Nährelementen und Schwermetallen beurteilen zu können. Schließlich führten wir einen dreijährigen Freilandversuch durch, um die Frage zu klären, wie sich die Einmischung der Biokohlen in einen sandigen und einen schluffigen Versuchsboden (1,5 Gew. % und 10 Gew. %) auf Bodeneigenschaften sowie Ertrag und Eigenschaften von Maispflanzen auswirken. Zur Kennzeichnung der Verweilzeit wurden Benzolpolycarbonsäuren (BPCA) als molekulare BC-Marker und Stabilisotopensignaturen analysiert.

Mit abnehmenden O/C- und H/C-Verhältnissen sowie zunehmenden Anteilen an Mellitsäure am BPCA-Muster steigt der Kondensationsgrad und damit die potenzielle Rekalzitranz der Kohlen in der Reihenfolge Flash-Pyrolysekohle < Holzkohle < Vergasungskoks an. Demnach würde der Vergasungskoks also das potentiell größte C-Sequestrationspotential aufweisen. Allerdings kann der Vergasungskoks ohne weitere Vorbehandlung nach DüMV nicht als Bodenhilfsstoff genutzt werden, da diese Biokohle zu hohe Gehalte des Nährelementes K enthält. Eine Nutzung des Vergasungskoks als Bodenhilfsstoff wird auch durch geringe Gehalte an Dioxinen und Furanen eingeschränkt. Die Flash-Pyrolyse Kohle überschreitet keine Schadstoff-Grenzwerte der DüMV, hat aber direkt nach der Einmischung in die Böden einen negativen Einfluss auf die Keimung. Daher müsste die Flash-Pyrolyse Kohle vor dem Einbringen in den Boden ebenfalls vorbehandelt werden. Die Holzkohle verletzt keine stofflichen Vorgaben der DüMV.

Da von der Nutzung von Biokohlen ein Beitrag zur Immobilisierung toxischer Metalle in Böden und zur Verbesserung der Nährstoffretention in Agrarökosystemen erwartet wird, verwendeten wir Kupfer und Sulfat als Modellstoffe für kationische und anionische Bodeninhaltsstoffe und untersuchten deren Sorption an den Biokohlen vor und nach Kompostierung. Die Langmuir-Sorptionskoeffizienten für Kupfer nicht kompostierter Biokohlen erhöhten sich in der Reihenfolge Flash-Pyrolyse Kohle < Holzkohle < Vergasungskoks. Die Sorptionskapazität verringerte sich in der Reihenfolge Vergasungskoks (629 mg kg^{-1}) > Flash-Pyrolyse Kohle (196 mg kg^{-1}) > Holzkohle (56 mg kg^{-1}). Durch die Kompostierung erhöhen sich die Sorptionskoeffizient etwa um das 5-fache für die Holzkohle und um das 3- bis 4-fache für den Vergasungskoks. Damit bindet ausgerechnet dasjenige Biokohlenmaterial Kupfer am effizientesten, welches aufgrund seiner hohen Element- und Schadstoffgehalte gemäß DüMV nicht direkt als Bodenhilfsstoff verwendet werden kann. Und wenn wir die Sorptionskoeffizienten mit Literaturwerten vergleichen, so lassen unsere Daten nicht erwarten, dass die Einmischung realistischer Mengen an Biokohle zu einer verbesserten Festlegung von Cu- und S in mitteleuropäischen Böden führen könnte.

Die Einmischung der Biokohle in die Versuchsböden führte zu einer signifikanten Festlegung von Kohlenstoff, d.h., zumindest für den Versuchszeitraum von drei Jahren bestätigte sich die Annahme, dass der Biokohle-C im Boden stabil ist. Die in den Biokohlen enthaltenen Aschen führen zu kurzfristigen Düngeeffekten. Die Nährstoff-Gehalte an K, Mg und, P sind im Vergasungskoks am höchsten und nehmen über die Holzkohle zur Flash-Pyrolyse Kohle ab. Im Freilandversuch beeinflussten die Biokohlen mit basisch wirksamen Aschen vor allem die pH-Werte der Böden signifikant, was zumindest teilweise zu einer vorübergehenden Erhöhung der effektiven Kationenaustauschkapazität führte. Doch zeigten sich keine positiven Düngeeffekte auf die Pflanzen. Im Gegenteil, die Einmischung der Biokohlen führte zu Nährstoffungleichgewichten, die sich in einer verringerten N-Aufnahme äußerten. Offenbar wird mit steigenden Mengen an zugegebener Biokohle Boden-N immobilisiert. Im Extremfall ($\sim 100 \text{ g Biokohle-Applikation pro kg Boden}$) führte dies sogar zu Ertragseinbußen statt zu einer erhöhten Biomasseproduktion. Diese Ertragsrisiken und gegebenenfalls Qualitätsverluste müssten durch gezielte Düngung (v.a. von N) ausgeglichen werden. Der damit verbundene zusätzliche Verbrauch an CO_2 -Äquivalenten für Herstellung und Transport sowie der Freisetzung von N_2O könnte das erhöhte Potential zur C-Sequestration nach Biokohle-Applikationen konterkarieren.

Zusammenfassend erhärten unsere Ergebnisse zumindest das Potenzial von Holzkohle und Vergasungskoks zur C-Sequestration in Böden. Sie liefern jedoch keine Hinweise auf eine förderliche Wirkung von Biokohlen auf das Wachstum von Kulturpflanzen, sondern lassen im Gegenteil Nährstoffungleichgewichte befürchten. Von einer verbreiteten Applikation der untersuchten Biokohlen auf landwirtschaftlich genutzte Böden Deutschlands ist auf Basis der Ergebnisse dieser Studie deshalb abzuraten.

Inhaltsverzeichnis

1	Erklärungen zum Projekthintergrund.....	4
1.1	Was ist Biokohle?	4
1.2	Eigenschaften von Biokohlen und deren Veränderungen im Boden	5
1.3	Wirkung und Nutzung von Biokohlen.....	6
1.4	Ziele dieses Forschungsvorhabens.....	8
2	Einfluss unterschiedlicher Pyrolyseverfahren auf die Eigenschaften von Biokohlen	10
2.1	Einführung	10
2.2	Material und Methoden.....	11
2.2.1	Biokohlen.....	11
2.2.2	Reinigung der Kohlen.....	13
2.2.3	Physikalisch-chemische Untersuchungen.....	13
2.2.4	Bildgebende Verfahren für ungewaschene Biokohle	17
2.2.5	Bestimmung biologischer Qualitätskriterien – Phytotoxizität.....	18
2.3	Eigenschaften der Biokohlen	18
2.3.1	Eigenschaften mit Bezug zur Bodenfruchtbarkeit und C-Sequestration	18
2.3.2	Schwermetalle und organische Schadstoffe	31
2.3.3	Keimung	35
2.4	Diskussion.....	36
2.5	Schlussfolgerung.....	38
3	Sorption von Kupfer und Schwefel.....	40
3.1	Einführung	40
3.2	Material und Methoden.....	41
3.2.1	Chemikalien.....	41
3.2.2	Biokohlen.....	41
3.2.3	Kompostierung der Biokohlen.....	42
3.2.4	Vorbereitung der Biokohlen für das Sorptions-/Desorptionsexperiment	42
3.2.5	Sorptionsexperiment.....	43
3.2.6	Berechnungen und Statistik	44
3.2.7	Veränderungen der Biokohlen während der Kompostierung	46
3.2.8	Sorption und Desorption von Kupfer an den Biokohlen	48
3.2.9	Sorption und Freisetzung von Schwefel.....	53
3.3	Diskussion.....	56
3.3.1	Kupfersorption an nicht kompostierten Biokohlen	56

3.3.2	Einfluss der Kompostierung auf die Cu- und SO ₄ -Sorption.....	57
3.4	Empfehlungen für den Einsatz von Biokohle als Bodenverbesserer	58
3.5	Schlussfolgerung.....	61
4	Wirkung der Biokohlen auf die Bodeneigenschaften und pflanzliche Biomasse	62
4.1	Einführung	62
4.2	Material und Methoden.....	63
4.2.1	Boden und Biokohle	63
4.2.2	Aufbau des Feldversuches	65
4.2.3	Methoden	68
4.2.4	Statistische Auswertung	71
4.3	Ergebnisse	73
4.3.1	Einfluss der Biokohlen auf Bodeneigenschaften.....	73
4.3.2	Zeitliche Änderung der Bodeneigenschaften und Stabilität der Biokohlen	83
4.3.3	Pflanzenanalysen und Biomasse.....	87
4.4	Diskussion.....	91
4.4.1	Kohlenstoffgehalte und Stabilität der Biokohlen	91
4.4.2	Unbeeinflusste Bodeneigenschaften.....	92
4.4.3	Beeinflusste Bodeneigenschaften	94
4.4.4	Zeitliche Veränderungen der Bodeneigenschaften nach Biokohle-Applikationen	97
4.4.5	Einfluss der Biokohle-Applikationen auf die Pflanzen	97
4.5	Schlussfolgerung.....	100
5	Über das Projekt hinausgehende Arbeiten und Ausblick.....	101
	Referenzen	104
	Anhang.....	I

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: ESEM-Bilder der Holzkohle (a), des Vergasungskokes mit in Zellholräumen ausgefallenen Mineralen (kleine Aufnahme) (b) und der Flash-Pyrolyse Kohle (c1), mit erstarrtem Harz versiegelte Oberfläche eines Partikels des Flash-Pyrolyse Kohle (c2). Gut zu erkennen sind scharfkantige Bruchflächen und Erstarrungskrater an Stellen von Heißgasaustritten20
- Abb. 2: Polarisations-Fluoreszenzmikroskop-Bilder des Vergasungskokes (a), der Holzkohle (b) und von vollständig verkohltem (c) sowie teilweise verkohlter Flash-Pyrolyse Kohle (d), alle Präparate sind in Epoxhyharz eingelegt22
- Abb. 3: BPCA-Muster und Gehalte an Schwarzem Kohlenstoff in den untersuchten Biokohlen (BPCA-3: Hemimellitsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure; BPCA-4: Pyromellitsäure, Melophansäure, Prenitsäure; BPCA-5: Benzolpentacarbonsäure; BPCA-6: Mellitsäure).....24
- Abb. 4: EPMA-Mapping der Elemente Ca, Mg, K, P und Al auf der Oberfläche der Holzkohle29
- Abb. 5: EPMA-Mapping der Elemente Ca, Mg, K, P und Al auf der Oberfläche des Vergasungskokes30
- Abb. 6: EPMA-Mapping der Elemente Ca, Mg, K, P und Al auf der Oberfläche der Flash-Pyrolyse Kohle (roter Rahmen in REM-Bild zeigt den Bereich des Element-Mappings).....31
- Abb. 7: Kupfersorption und -desorption der Biokohlen vor und nach der Kompostierung. Durchgezogene Linien bilden die Langmuir Sorptionsisothermen ab. In den kleinen Grafiken sind die ersten fünf Konzentrationsstufen vergrößert dargestellt. Strichlinien verbinden Adsorptions- und Desorptionsschritte einer Konzentrationsstufe. Die Datenpunkte bilden arithmetische Mittel aus Dreifach-Bestimmungen ab. Fehlerbalken beschreiben die Standardabweichung.....50
- Abb. 8: Schwefelsorption der Biokohlen vor und nach der Kompostierung. Die Punkte sind das arithmetische Mittel aus Dreifachbestimmungen. Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Die Strichlinien sind optische Hilfen.55

Abb. 9:	Schematischer Querschnitt der Anlage des Freilandversuches	66
Abb. 10:	Installation der Freilandanlage (von links nach rechts): Kiesbett mit Sandauflage und Geotextil, Gaze und Töpfe, Auffüllung mit Boden	66
Abb. 11:	Skizze des vollständig randomisierten Blockversuches	68
Abb. 12:	Veränderungen der pH-Werte und Nährstoffgehalte (NO ₃ -N, P, K, Mg) im Sand nach der Zugabe von 15 g Biokohle kg ⁻¹ Boden. Drei verschiedene Biokohlen (Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle) wurden in den Sand eingemischt. Daten sind als mittlere Differenzen zur Kontrolle mit Standardabweichung (n = 3) dargestellt. Unterschiedliche Großbuchstaben (p < 0,05) zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle an. Unterschiedliche kleine Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede zwischen Zeitpunkten innerhalb einer Variante (p < 0,05) an. Die gestrichelte Linie ist der Bezug zur Kontrolle.	79
Abb. 13:	Die Veränderungen der pH-Werte und Nährstoffgehalte (NO ₃ -N, P, K, Mg) im Schluff nach der Zugabe von 15 g Biokohle kg ⁻¹ . Drei verschiedene Biokohlen (Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle) wurden in den Schluff eingemischt. Daten sind als mittlere Differenzen zur Kontrolle mit Standardabweichung (n = 3) dargestellt. Unterschiedliche Großbuchstaben (p < 0,05) zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle an. Unterschiedliche kleine Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede zwischen Zeitpunkten innerhalb einer Variante (p < 0,05) an. Die gestrichelte Linie ist der Bezug zur Kontrolle.	80
Abb. 14:	ESEM-Bilder von Biokohlepartikeln von im Oktober 2008 entnommenen Bodenproben: (a) Holzkohle in Sand, (b) Vergasungskoks in Sand, (c) Flash-Pyrolyse Kohle in Sand, (d) Holzkohle in Schluff, (e) Vergasungskoks in Schluff, (f) Flash-Pyrolyse Kohle in Schluff	82
Abb. 15:	Polarisations-Fluoreszenzmikroskop-Bilder von im Oktober 2008 entnommenen Bodenproben (in Epoxhydharz eingebettet): (a) Holzkohle in Sand, (b) Vergasungskoks in Sand, (c) Flash-Pyrolyse Kohle in Sand, (d) Holzkohle in Schluff, (e) Vergasungskoks in Schluff, (f) Flash-Pyrolyse Kohle in Schluff.....	82

Abb. 16: Veränderung der Nährstoffverhältnisse (K/Mg, K/N, P/K) im Schluff und den Blättern und den C/N-Verhältnissen in den Blättern über den gesamten Versuchszeitraum von 826 Tagen für die Schluff-Kontrolle, den Schluff mit 15 g Holzkohle kg ⁻¹ und 100 g Holzkohle kg ⁻¹ . Homogene Gruppen zu den jeweiligen Probenahmen sind mit identischen Kleinbuchstaben gekennzeichnet ($P < 0,05$).	85
Abb. 17: Benzolpolycarbonsäure-(BPCA)-Muster der verwendeten Biokohlen und der Biokohle-Boden-Mischungen als gemitteltetes BPCA-Muster. BPCA-3: Σ Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure; BPCA-4: Σ Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure; BPCA-5: Σ Benzolpentacarbonsäure; BPCA-6: Σ Mellithsäure; Signifikante Unterschiede der BPCA-Anteile im Vergleich zu den Ausgangsmustern : * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$.	86
Abb. 18: Trockenmasse und Kornerträge aus 2008, 2009 und 2010 in Töpfen mit Schluff und unterschiedlichen Mengen an Holzkohle (0, 15 und 100 g kg ⁻¹). Homogene Gruppen sind mit den gleichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$). Die Daten sind als Mittelwerte und Standardabweichungen ($n = 3$) gezeigt.	90
Abb. 19: Reduktion des Pflanzenwachstums in den Töpfen mit unterschiedlichen Mengen an Biokohle. Das obere Bild zeigt Pflanzen (0,80 m) in Töpfen mit 15,0 g Biokohle kg ⁻¹ Boden und unten ist das Pflanzenwachstum (0,40 m) in Töpfe mit 100,0 g Biokohle kg ⁻¹ Boden abgebildet. Als Pflanze wurde <i>Zea mays</i> (Inzucht-Linien von Limagrain GmbH, Pocking, Germany) genutzt. Das Bild wurde am 19 September 2010 im Blühstadium von <i>Zea mays</i> , 47 Tage vor der Ernte aufgenommen.	90

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Pyrolyseverfahren und ihre typischen Produkterträge (Brown 2009; Meyer <i>et al.</i> 2011) und die in diesem Forschungsvorhaben verwendete Produkte	11
Tab. 2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der Biokohlen. Hier dargestellt sind der pH-Werte, die elektrische Leitfähigkeit (EC), der Glühverlust (LOI), die N ₂ -BET Oberfläche (S _{BET}), die Mikroporosität (Φ_{mikro}), der Kontaktwinkel, die maximale Wasserhaltekapazität (WK _{max}) und die Reindichte. Dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung.	21
Tab. 3: Mittlere O/C-, H/C- und C/N-Verhältnisse, elementare Gehalte an C und N, Gehalte an NO ₃ -N und drei Parametern der Rock-Eval Analyse (PI, HI, OI) der Biokohlen. Dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung.	26
Tab. 4: Gehalte an N _t , N _{min} (NO ₃ -N und NH ₄ -N) und die C/N-Verhältnisse von Biokohlen aus verschiedenen Ausgangsstoffen und verschiedenen Pyrolyseprozessen	26
Tab. 5: Mittlere effektive und potentielle Kationenaustauschkapazität (KAK) und Oberflächenazidität der Biokohlen. Dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung.	27
Tab. 6: Gesamtgehalte und verfügbare Gehalte der Nährstoffe Ca, K, Mg, P und S des Elementes Na in den Biokohlen	28
Tab. 7: Mittlere Gesamtgehalte und eluierbare Anteile an Al, Fe, Mo, Schwermetallen (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in den Biokohlen (Standardfehler).....	33
Tab. 8: Gehalte und eluierbare Anteile an organischen Schadstoffen in den Biokohlen (Standardfehler).....	34
Tab. 9: Keimraten von Kresse (<i>Lepidium sativum</i>), Chinakohl (<i>Brassica rapa ssp. Pekinensis</i>) und Mais (<i>Zea mays</i> ; Inzuchtlinie EFOP EE-06S-5-0002, Limagrain GmbH) auf den Biokohlen.....	35
Tab. 10: Eigenschaften der Biokohlen vor und nach 84 Tagen der Kompostierung: Elementare Zusammensetzung, pH, point of zero charge (PZC), potentielle KAK, spezifische Oberflächen (N ₂ BET und CO ₂ DR) und die Mikroporosität (V _{mic}). Daten als Mittelwerte mit Standardabweichung dargestellt (n = 2). Homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben gekennzeichnet.....	47

Tab. 11: Parameter der Langmuir-Isothermen der Cu-Sorption und –Desorption. Standardfehler ist in Klammern.....	51
Tab. 12: Index of irreversibility (Hysterese) der Biokohlen und deren kompostiere Varianten in Bezug zur Adsorption bei C_i . Standardabweichung in Klammern.....	52
Tab. 13: Parameter der Schwefel-Sorptionsisothermen für die fünf niedrigsten Konzentrationsstufen.. Standardfehler sind in Klammern.....	54
Tab. 14: Nutzung und Eigenschaften der beiden Versuchsböden aus Uedorf und Groß-Holthuisen, Mittelwerte (Standardabweichung).....	64
Tab. 15: Termine und Art der Probenahme	69
Tab. 16: Methoden für die Untersuchung von Bodenproben, die in Kapitel 2.2 erläutert sind.....	69
Tab. 17: Ergebnisse der nicht-parametrischen MANCOVA. Prozentualen Anteile der durch die Zeit, den Bodentyp und die Applikation von Biokohle erklärten Variabilität (η^2) der Bodeneigenschaften und Pflanzenmerkmalen der Jahres 2008, 2009 und 2010. Der Datensatz für die statistische Untersuchung der Bodeneigenschaften enthielt die Variablen effektive Kationenaustauschkapazität, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Gehalte an verfügbaren Nährstoffen ($\text{NO}_3\text{-N}$, P, K, Mg), Gesamtgehalte an C und N, und maximale Wasserhaltefähigkeit (WK_{max}). Die Daten der Erträge und der Nährstoffgehalte setzten sich aus den oberirdischen Biomassen, den Kornerträgen, dem Ernte-Index, dem $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis, dem C/N-Verhältnis und den Gehalten an C, N, Ca, Mg, K und P der Blätter zusammen. Zu diesen Daten kamen in 2009 und 2010 funktionale Pflanzenmerkmale wie die spezifische Blattfläche, das Blattflächenmassenverhältnis und die Massenverhältnisse der gesamten Pflanze zu Blattmasse, Stengelmasse, Kornertrag, Wurzelmasse sowie dem Baldachin-N. ...	76
Tab. 18: Chemische und physikalische Bodeneigenschaften nach der Zugabe verschiedener Biokohlen zu Sand und Schluff (15 g kg^{-1}). Daten sind als Mittelwerte ($n = 3$) dargestellt und homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben ($p < 0,05$) gekennzeichnet.	77
Tab. 19: Chemische und physikalische Bodeneigenschaften nach der Zugabe (15 g kg^{-1}) von Vergasungskoks (VK) und mit Wasser gewaschenem Vergasungskoks (gVK) als auch	

unterschiedlichen Mengen an Holzkohle (HK; 0, 15 und 100 g kg⁻¹). Daten sind als Mittelwerte (n = 3) alle Probenahmen (n=6) dargestellt. Homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben (p < 0,05) gekennzeichnet. 81

Tab. 20: Erträge, Nährstoffgehalte und funktionelle Pflanzenmerkmalen nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Holzkohle (0, 15 und 100 g kg⁻¹). Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus den Ernten von 2008, 2009 und 2010. Homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben (p < 0,05) gekennzeichnet. 89

1 Erklärungen zum Projekthintergrund

Bereits mehrere Firmen (z.B. Pyreg GmbH, Terra Preta e.K., Carbon Terra SPRL, Swiss Biochar GmbH) bieten im deutschsprachigen Raum Biokohle kommerziell als Bodenverbesserer an. Der potentielle Einsatz von Biokohlen eröffnet die Möglichkeit, zwei der größten, zukünftigen Herausforderungen nachhaltig zu lösen: Die Nutzung von Biokohlen könnte die Biomasseproduktion steigern und zum Klimaschutz beitragen.

Vor dem Einbringen von Biokohle in Böden sollten Vor- und Nachteile abgeschätzt werden. So darf der Einsatz von Biokohlen nicht zu schädlichen Veränderungen in der Umwelt führen, nicht die menschliche Gesundheit gefährden, und es muss ein ökonomischer als auch gesellschaftlicher Gewinn mit dem Einsatz erzielt werden (Kammann *et al.* 2010). In der Literatur ist vielfach beschrieben, dass der Einsatz von Biokohlen die Erträge von Feldfrüchten erhöht hat und es wurde erfolgreich Kohlenstoff in Böden sequestriert. Eine Nutzung von Biokohle eröffnet dabei drei Vorteile: 1) einen ökonomischen, im Rahmen der Entwicklung von neuen Technologien zur Biokohleproduktion und dem darauf aufbauenden Produktvertrieb, 2) der Aufwertung von degradierten Böden zur Steigerung der landwirtschaftlichen Produktion und 3) der langfristigen Speicherung von CO₂ in stabiler organischer Bindung und damit eine Milderung des prognostizierten Klimawandels (Kammann *et al.* 2010).

Für Böden in Deutschland sind bisher keine mehrjährigen Studien zur Wirkung von Biokohlen aus Holz auf unterschiedliche Böden und Feldfrüchte bekannt, was mit diesem Projekt aufgenommen wurde.

1.1 Was ist Biokohle?

Mit dem Begriff pyrogener Kohlenstoff (BC = Black Carbon) werden in den Bodenwissenschaften kohlenstoffreiche Rückstände aus Verbrennungs- und Verschmelzungsprozessen bezeichnet, die von Holzkohle über Ruß bis zu Graphit reichen (Seiler & Crutzen 1980; Schmidt & Noack 2000; Lehmann 2007). Der Begriff Black Carbon beschreibt einen chemisch definierten Bestandteil dieser verkohlten Kohlenstoffpartikel, der aromatische Mikrostrukturen aufweist (Schmidt & Noack 2000; Asadullah *et al.* 2010; Keiluweit *et al.* 2010) und je nach maximal erreichter Prozesstemperatur als zufällig angeordnete Stapel graphitischer Strukturen vorliegt (Novakov 1984; Schmidt & Noack 2000;

Keiluweit *et al.* 2010). Biokohle ist Holzkohle, die keiner energetischen Nutzung zugeführt wird, sondern speziell zur Verbesserung der Bodeneigenschaften als Bodenhilfsstoff oder zur Kohlenstoffspeicherung im Boden (C-Sequestration) eingesetzt wird (Lehmann 2007). Biokohlen sind Produkte unvollständiger Verbrennung, einem Prozess der thermischen Umsetzung von C-reicher Biomasse unter Sauerstoffabschluss und bei Temperaturen von 500 bis >1000°C (Lehmann 2007; Brown 2009). Dieser Prozess wird als trockene Pyrolyse bezeichnet (Libra *et al.* 2010).

1.2 Eigenschaften von Biokohlen und deren Veränderungen im Boden

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokohlen werden vor allem von den Ausgangsstoffen und den Pyrolysebedingungen bestimmt. Die Vielfalt an einsetzbaren Biomassen und Pyrolysetechnologien führen zu einer hohen Variabilität physikalischer und chemischer Eigenschaften der Biokohlen (Demirbaş 2002; Antal & Grønli 2003; Brewer *et al.* 2009; Libra *et al.* 2010; Meyer *et al.* 2011). Im Wesentlichen beeinflussen drei Faktoren die Eigenschaften von Biokohlen: (i) die Art der organischen Biomasse, welche zur Verkohlung verwendet wird, (ii) die Pyrolysebedingungen (z. B. Temperatur, Aufheizrate, Gase) und (iii) die Zuschlagstoffe in der Pyrolyse (Glaser *et al.* 2002; Keiluweit *et al.* 2010; Meyer *et al.* 2011). Black Carbon ist relativ beständig in Böden (Goldberg 1985; Preston & Schmidt 2006; Liang *et al.* 2008; Nguyen *et al.* 2008), wobei bei der Mineralisation von Bestandteilen der Biokohlen sowohl abiotische (Brodowski *et al.* 2006; Cheng *et al.* 2006; Liang *et al.* 2008; Nguyen & Lehmann 2009), als auch biologische (Hamer *et al.* 2004; Kuzyakov *et al.* 2009; Zimmerman *et al.* 2011) Prozesse von Bedeutung sind. Biokohle enthält nicht nur sehr widerstandsfähige, kondensierte, aromatische Verbindungen (BC), sondern auch aliphatische leicht abbaubare und oxidierbare Kohlenwasserstoffe (Nguyen *et al.* 2010; Zimmerman 2010; Keith *et al.* 2011), die je nach Biokohlentyp und Bodeneigenschaften nach dem Ausbringen mineralisiert oder stabilisiert werden (Hilscher *et al.* 2009; Lou & Nair 2009; Cross & Sohi 2011). Aber auch der rekalcitrante, aromatische Teil der Biokohlen ist nicht vollständig vor einem Abbau geschützt (Liang *et al.* 2008; Keiluweit *et al.* 2010). Es findet eine Oxidation und Transformation der Biokohlepartikel statt, die von den Oberflächen ausgeht und in unterschiedlichen Bodentypen andersartig ausgeprägt sein kann (Brodowski *et al.* 2005; Lehmann *et al.* 2005). Die Oxidation und Transformation der Biokohlen führt zur Bildung von randlichen O-haltigen, funktionellen Gruppen, welche eine Erhöhung der negativen

Oberflächenladung und eine damit verbundene Verschreibung des Ladungsnullpunktes bewirken (Brodowski *et al.* 2005; Liang *et al.* 2006; Cheng *et al.* 2008; Nguyen *et al.* 2008). Die Oxidation und Transformation äußert sich in einer Erhöhung der O/C- und H/C-Verhältnisse (Brodowski *et al.* 2005; Liang *et al.* 2006; Nguyen *et al.* 2008; Nguyen *et al.* 2010).

1.3 Wirkung und Nutzung von Biokohlen

Untersuchungen insbesondere subtropisch-tropischer, mit Biokohle angereicherter Böden zeigen, dass Biokohle positive Wirkungen auf die Bodenfruchtbarkeit (Glaser *et al.* 2002; Steiner *et al.* 2007; Sohi *et al.* 2010; Jeffery *et al.* 2011), den Wasserhaushalt (Tryon 1948; Glaser *et al.* 2002) und die Bodenstabilität (Glaser *et al.* 2002; Brodowski *et al.* 2006; Vasilyeva *et al.* 2011) hat. Für Böden der gemäßigten Breiten werden ähnliche Wirkungen auf die Bodenfruchtbarkeit vermutet (Atkinson *et al.* 2010). Die Pedogenese und Produktivität von Tschernosemen in Deutschland wird ebenfalls von Black Carbon beeinflusst (Schmidt *et al.* 1999; Eckmeier *et al.* 2007). Das Einbringen von Biokohle kann weiterhin dazu beitragen, labile organische Bodensubstanz zu stabilisieren (Solomon *et al.* 2007; Liang *et al.* 2010; Cross & Sohi 2011; Keith *et al.* 2011) und zu einer Erhöhung der Kationenaustauschkapazität (KAK) führen (Glaser *et al.* 2000; Liang *et al.* 2006). Dieser Effekt auf die KAK wird durch die Oxidation der Biokohlen in Böden und die dadurch bedingte Erhöhung ihrer negativen Oberflächenladung noch verstärkt (Glaser *et al.* 2000; Liang *et al.* 2006; Hilscher *et al.* 2009). In Folge der erhöhten KAK wurde vermutlich auch die Effizienz der NPK-Düngung in tropischen Böden verbessert (Lehmann *et al.* 2003; Steiner *et al.* 2007; Sohi *et al.* 2010). Mögliche Ursachen sind z.B. eine intensive NH_4 -Adsorption an den Biokohlen (Clough & Condon 2010; Taghizadeh-Toosi *et al.* 2011) und eine damit verbundene, verringerte N-Auswaschung (Singh *et al.* 2010). Die Mechanismen, über die Biokohlen die Nährstoffkreisläufe beeinflussen, sind jedoch nicht vollständig aufgeklärt (Clough & Condon 2010; Sohi *et al.* 2010).

Biokohle enthält zusätzlich mineralstoffreiche Asche, die den pH-Wert und die Gehalte an verfügbaren Nährstoffen erhöht (Demeyer *et al.* 2001; Glaser *et al.* 2002) und zu Verringerung austauschbarem Al in sauren Böden führt (Steiner *et al.* 2007). Biokohlen besitzen aufgrund ihrer hohen Porosität eine hohe spezifische Oberfläche (Liang *et al.* 2006; Joseph *et al.* 2010; Libra *et al.* 2010; Verheijen *et al.* 2010). Aufgrund ihrer hohen Porosität

erhöhen Biokohlen die Wasserhaltefähigkeit sandiger Böden (Tryon 1948), nicht aber diejenige lehmiger Böden (Glaser *et al.* 2002). Wechselwirkungen von Biokohle mit mineralischen und organischen Bodenbestandteilen fördern die Ausbildung stabiler Bodenaggregate und eine verbesserte Bodenstabilität (Brodowski *et al.* 2006). Die Eigenschaften von Biokohle und deren Einfluss auf die Bodeneigenschaften fördern weiterhin deren Besiedlung mit Mikroorganismen (Yamato *et al.* 2006; Kolb *et al.* 2009; Lehmann *et al.* 2011). Die Ausbildung eines komplexen Mykorrhizageflechtes wirkt sich auch positiv auf die Entwicklung stabiler Bodenaggregate aus (Denef *et al.* 2001; Libra *et al.* 2010) und erschließt vorhandene Nährstoff- und Wasserreserven für höhere Pflanzen. Zugaben von Biokohle in Böden können NH_3 -, NO_x - und CH_4 -Emissionen verringern (Iyobe *et al.* 2004; Spokas & Reicosky 2009; Libra *et al.* 2010).

Diskutiert wird derzeit die Möglichkeit, den Boden als langfristige CO_2 -Senke zu nutzen (Lehmann 2007; Woolf *et al.* 2010; Lal 2011). Im Vergleich zu Biokohle wird nicht-pyrolysierter organischer Substanz schneller abgebaut und führt zu erheblichen CO_2 -Emissionen (Schlesinger 1999; von Lützow *et al.* 2006). Biokohle kann dagegen mehr als 1000 Jahre im Boden überdauern (Goldberg 1985; Glaser *et al.* 2000; Forbes *et al.* 2006; Preston & Schmidt 2006), wodurch pflanzlich gebundenes, atmosphärisches CO_2 im Boden sequestriert wird (Brodowski *et al.* 2007; Lehmann 2007; Woolf *et al.* 2010). Die jährliche Aufnahme an CO_2 in Pflanzen und deren jährliche Umsetzung zurück zu atmosphärischem CO_2 ist um ein Achtfaches höher als die der anthropogenen CO_2 -Emissionen. Wenn nur ca. 1 Prozent des jährlich durch Pflanzen aufgenommenen CO_2 als Biokohle sequestriert würden, könnten bis zu 10 Prozent der aktuellen CO_2 -Emissionen des Menschen im Boden kompensiert werden (Lehmann & Joseph 2009). Aktuelle Berechnungen gehen sogar von einer Verringerung von bis zu 12 Prozent der aktuellen CO_2 -Emissionen aus, darin enthalten sind auch die CO_2 -Äquivalente der anthropogenen CH_4 - und NO_x -Emissionen (Woolf *et al.* 2010). Doch trotz dieser Hochrechnungen fehlten bislang Studien, in welchen der potentielle Nutzen von Biokohlen gegen die Risiken abgewogen wurde. Hierzu zählt z.B. der Eintrag von Schadstoffen. Zurzeit liegen jedoch nicht einmal umfassend Informationen zu den Eigenschaften unterschiedlicher Biokohlen vor, bzw. gar zu ihren Interaktion mit reproduktiven Böden Deutschlands. Selbst die Wirkung von Biokohlen auf die Bodenfruchtbarkeit wurde bislang ausschließlich für Böden der Tropen und Subtropen, nicht aber für solche der gemäßigten Breiten untersucht.

1.4 Ziele dieses Forschungsvorhabens

Mit diesem Forschungsvorhaben sollen Eigenschaften und Wirkungen von pyrogenem Kohlenstoff in Böden sowie dessen Interaktion mit der Bodenmatrix untersucht werden, daher stehen folgende Forschungsfragen im Fokus:

Welchen Einfluss haben unterschiedliche Pyrolyseverfahren auf die Eigenschaften von Biokohlen?

Biokohlen aus sehr unterschiedlichen Pyrolyseverfahren wurden auf deren physikalisch-chemische Eigenschaften untersucht. Mit diesen Erkenntnissen wurden wichtige Kenngrößen (z. B. physikalische Eigenschaften, chemische Stabilität, Oberflächeneigenschaften) zur Beurteilung der Biokohlen für den Einsatz als Bodenhilfsstoff ermittelt und bewertet.

Wie adsorbieren diese Biokohlen anorganische und organische Schadstoffe?

Kenntnisse der Sorptionseigenschaften von Biokohlen, die als Bodenhilfsstoff eingesetzt werden sollen, ermöglichen einen zielgerechten Einsatz von Düngern und Pflanzenschutzmitteln. Daher wurden Untersuchungen zur Sorption von Mikronährstoffen und organischen Substanzen durchgeführt. Es sollte auch geklärt werden ob diese Eigenschaften durch Kompostierung beeinflusst werden können.

Welche Wirkung haben diese Biokohle auf die Eigenschaften des Bodens und die pflanzliche Biomasse?

Bisher gibt es keine verbindliche Handlungsempfehlung für die Nutzung von Biokohlen als Bodenhilfsstoff. Daher wurden in einem dreijährigen Feldversuch Einflüsse der unterschiedlichen Biokohlen auf Böden und die Produktion von Biomasse untersucht. Besonders Wechselwirkungen zwischen Biokohle und Bodenbestandteilen und ihre Auswirkung auf die Verwendung der Biokohle als Bodenhilfsstoff waren dabei von Bedeutung.

Über diese Projektziele hinausgehend haben wir in einer angrenzenden Diplomarbeit untersucht, ob sich mit Hilfe der in der Kohleproduktion üblichen Aktivierungsverfahren eine ökologisch verbesserte Wirkung von Biokohlen im Boden erzielen ließe. Die Ergebnisse sind in der Zeitschrift Soil Use and Management zur Publikation empfohlen und kurz im Ausblick zusammengefasst.

2 Einfluss unterschiedlicher Pyrolyseverfahren auf die Eigenschaften von Biokohlen

2.1 Einführung

Je nach eingesetztem Rohstoff und Pyrolysetemperatur besitzen die Biokohlen unterschiedlichste physikalische und chemische Eigenschaften (e.g., Keiluweit *et al.* 2010; Lee *et al.* 2010; Zimmerman *et al.* 2011). Der thermische Abbau von Biomasse führt ab 250 bis 350°C zu einem erheblichen Masseverlust in Form von flüchtigen organischen Stoffen und die oberhalb von 600°C einsetzende Verkohlung (Carbonisierung) führt zur Bildung von polyaromatischen Strukturen (Kalkreuth *et al.* 1986; Bourke *et al.* 2007; Keiluweit *et al.* 2010; Libra *et al.* 2010). Mit zunehmender Temperatur steigt der Anteil des aromatisch gebundenen Kohlenstoff in der Biokohle (Keiluweit *et al.* 2010) und die Umwandlung von O-Alkyl-C zu Aryl-C findet statt (Baldock & Smernik 2002; Demirbaş 2002; Hammes *et al.* 2006).

Zur Einschätzung der Qualität von Biokohlen in Bezug für ihre landwirtschaftliche Nutzung haben Kuwagaki und Tamura (1990) vorgeschlagen, folgende Eigenschaften zu untersuchen: pH-Wert, flüchtige organische Verbindung, Aschegehalt, Wasserhaltevermögen, Rohdichte, Porenvolumen und die spezifische Oberfläche. Zur Einschätzung der Stabilität von Biokohlen nach der Bodenapplikation, müssen deren qualitative oder quantitative Veränderungen verfolgt werden können. Zu Analyse von BC stehen mehrere Methoden zur Verfügung, die sich in drei unterschiedlichen Verfahrenstypen unterteilen lassen (Hammes *et al.* 2007; Hammes *et al.* 2008; Manning & Lopez-Capel 2009):

1. Thermische Verfahren, wie die CTO₃₇₅-Methode (Gustafsson *et al.* 2001) oder die Rock-Eval Analyse (Poot *et al.* 2009);
2. Chemische Techniken, wie die BPCA-Methode (Glaser *et al.* 1998; Brodowski *et al.* 2005) oder KMD-Methode (Kurth *et al.* 2006);
3. Optische Methoden, wie die MIR-Methode (Bornemann *et al.* 2008).

Für drei Biokohlen aus Holz wurden die physikalisch und chemisch Eigenschaften mit unterschiedlichen Methoden ermittelt. Aufgrund der variierenden Pyrolysebedingungen, z.B.

bezüglich Zeit (schnell und langsam) und Temperatur (~500 und ~1000°C) unterscheiden sich die Biokohlen physikalisch als auch chemisch voneinander.

2.2 Material und Methoden

2.2.1 Biokohlen

Für das Forschungsvorhaben wurden drei verschiedene Biokohlen aus Holz herangezogen, die kommerziell oder in Pilotanlagen hergestellt werden. Die drei Biokohlen wurden ausgewählt, da die Pyrolyseverfahren in der erreichten Höchsttemperaturen und der Pyrolysedauer sehr unterschiedlich sind (Tab. 1) und Biokohlen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zu erwarten sind. Die Biokohlen aus der Holzvergasung aus Laubholz und der Flash-Pyrolyse aus Nadelholz sind Nebenprodukte, die zum Teil energetisch genutzt werden (Demirbaş 2002; Brewer *et al.* 2009; Sohi *et al.* 2010) oder für andere Verwendungen als Sekundärrohstoff frei verfügbar sind. Konventionell hergestellte Holzkohle aus Laubholz wurde mit ausgesucht, da die Ausbeute fester verkohlter Biomasse bei dieser Pyrolysemethode am höchsten ist (Tab. 1). Die verwendeten Biokohlen stammen aus einem schnellen Verfahren, einem langsamen Verfahren und der Vergasung.

Tab. 1: Pyrolyseverfahren und ihre typischen Produkterträge (Brown 2009; Meyer *et al.* 2011) und die in diesem Forschungsvorhaben verwendete Produkte

Verfahren	Bedingungen	flüssig (%)	fest (%)	gas (%)	verwendete Produkte
Schnell	Mäßige Temperatur ~ 500°C Sehr kurze Verweildauer ~ 1 s	75	12	13	Flash-Flash-Pyrolyse Kohle
Langsam	Mäßige Temperatur ~ 500°C Sehr lange Verweildauer > 5min	30	35	35	Holzkohle
Vergasung	Hohe Temperatur > 700°C Mäßige Verweildauer ~ 10-20 s	5	10	85	Vergasungskoks

Die kommerziell erhältliche Holzkohle (*proFagus GmbH*, Uslarer Strasse 30, 37194 Bodenfelde Tel.: 05572 944 0, www.profagus.de) wurde in einem bewährten Verfahren (Reichert-Prozess) zur Herstellung von Holzkohle erzeugt. Dabei wird das Holz durch trockenes Erhitzen unter Luftabschluss in einer Retorte thermisch zersetzt. Historisch wurde dies in Meilern, zur Gewinnung von Holzkohle, durchgeführt. Heute wird Holzkohle großtechnisch in Retorten und Rohröfen hergestellt (Antal & Grønli 2003; Brown 2009). Die

in dieser Studie genutzte Holzkohle wurde aus Buchenholz (*Fagus spec.*) mittels dem "Degussa-Verfahren" aus Stückholz (<30cm) hergestellt. Dazu wurde das Holz getrocknet, um einen Wassergehalt von 15-18% zu erreichen, um dann in einen Brennofen bei Temperaturen von ca. 550°C unter Ausschluss von Sauerstoff zu Holzkohle pyrolysiert zu werden.

Das Verfahren zur Erzeugung der Biokohle aus der Vergasung wird von Kaltschmitt *et al.* (2009) ausführlich beschrieben. Die Vergasung im Gleichstromvergaser setzt sich aus folgenden Teilreaktionen zusammen: (i) der Aufheizung und Trocknung; (ii) der Pyrolyse zu Gas, Teer und Koks; (iii) der Oxidation von Gasen und Teeren zu CO₂ und (iv) der Reduktion von CO₂ mit Koks zu CO (Boudouard-Reaktion). Mit der Vergasung wird die Umwandlung von Biomasse in energetisch nutzbare Gase verfolgt. Der in dieser Studie genutzte Vergasungskoke (*Mothermik GmbH*, Industriestrasse 3, 56291 Pflazfeld Tel.: 06746 8003 0, www.mothermik.de) wurde aus 90% Buche (*Fagus spec.*) und 10% Eiche (*Quercus spec.*) hergestellt. Dazu wurden Holzspäne mit einer maximalen Kantenlänge von 120 mm und einer maximalen Querschnittsfläche von 5cm² (G50) getrocknet, um einen Wassergehalt von < 15% zu erreichen. Die getrockneten Hackschnitzel wurden einem Gleichstromfestbett Vergaser zugeführt und durch verschiedene Heizzonen bewegt (Trocknungszone: 200°C, Pyrolyse-Zone: 700°C, Oxidationszone: 1100°C, Reduktionszone 550°C).

Die Biokohle aus Flash-Pyrolyse ist in einem Verfahren hergestellt worden, dessen Grundlagen seit etwa 15 Jahren untersucht werden (Bridgwater *et al.* 1999; Meier & Faix 1999; Bridgwater & Peacocke 2000). Die Flash-Pyrolyse wird mit dem Ziel angewendet, einen maximalen Ertrag an Kondensaten zu erhalten. Um dies zu erreichen, muss die Biomasse sehr schnell aufgeheizt werden (> 1000°C/s), um eine Pyrolysetemperatur von über 450°C zu garantieren. Die Biomasse darf sich dazu nur sehr kurz in der Reaktionszone aufhalten (< 1 s) und die Pyrolyseprodukte sollten schnell und effizient abgeschieden werden (Bridgwater & Kuester 1988; Bridgwater 1994). Die in dieser Studie genutzte Flash-Pyrolyse Kohle (*Pytec GmbH*, Durchdeich 10, 21037 Hamburg, Tel.: 040 734 30 808, www.pytecsite.de) wurde aus Fichtenholz (*Picea spec.*) hergestellt. Nach dem Trocknen der Holzhackschnitzeln auf einen Wassergehalt von < 10% wurden diese komprimiert und durch einen rechteckigen Zylinder gegen eine rotierende, heiße Scheibe gedrückt. Die Pyrolyse wurde bei Temperaturen zwischen 450 bis 500°C für <2s durchgeführt.

2.2.2 Reinigung der Kohlen

Für verschiedene Untersuchungen müssen die Biokohlen frei von Carbonaten und Silikaten sein. Da die verwendeten Biokohlen primär frei von Silikaten sind, mussten ausschließlich Carbonate entfernt werden. Dazu wurden jeweils 20 g pro Biokohle in eine 1000 ml Plastikflasche eingewogen und mit 500 ml einer 0,01 M HCl-Lösung (PK & HK), bzw. einer 0,1 M HCl-Lösung (VK) versetzt. Nach 24 Stunden im Überkopfschüttler wurden die Proben zentrifugiert (20 min bei 4500 U/min) und der Überstand dekantiert. Die Waschprozedur wurde im Anschluss noch zwei Mal mit frischen 500 ml 0,01 M HCl, bzw. 0,1 M HCl wiederholt. Im Anschluss an die HCl-Behandlung ließ sich das überschüssige HCl durch Schütteln mit Millipor-Wasser (24 h Schütteln, jeweils mit 500 ml Millipore-Wasser) entfernen, bis der AgNO_3 -Test negativ war. Anschließend wurde der Biokohle-Rückstand bei 30 bis 35 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2.2.3 Physikalisch-chemische Untersuchungen

Für die Bestimmung der pH-Werte wurden je 3 mal 0,5 g gut gemischter Biokohle in Plastikbecher eingewogen und im Anschluss mit 25 ml 0,01 M CaCl_2 versetzt. Nach 2 h Equilibration wurde der pH-Wert mittels einer Glaselektrode (WTW 330i, glass electrode SenTix 21) gemessen.

Die Bestimmung des Point of Zero Charge (PZC) erfolgte nach der pH-Drift-Methode (Newcombe *et al.* 1993), in einer CO_2 -freien 0,01 M CaCl_2 -Lösung, die mit HCl oder NaOH auf die pH-Werte 2, 4, 6, 8, 10 und 12 eingestellt wurden. In dreifacher Wiederholung wurden von jeder Biokohle 0,5 g pro pH-Stufe eingewogen, mit 25 ml der vorbereiteten pH-Lösungen versetzt und über 48 h geschüttelt. In Lopez-Ramon *et al.* (1999) und Qian *et al.* (2008) wurde die Bestimmung des PZC ausführlich beschreiben.

Für die Bestimmung der elektrische Leitfähigkeit (EC-Wert) wurden in Doppelbestimmung je 10 g Biokohle mit 25 ml VE-Wasser 1 Stunde geschüttelt. Die Proben wurden dann durch ein feinporiges Filterpapier (Macherey-Nagel, MN 640m, \varnothing 125 mm) gefiltert. Die EC-Messung wurden im klaren Filtrat mit WTW Multiline P3 pH/Conductivity Meter (Messzelle TetraCon® 325) ausgeführt.

Für die Bestimmung des Glühverlustes (loss of ignition = LOI) wurden 1 bis 3 g Biokohle in ausgeglühten Tiegel eingewogen und bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach wurden die Proben bei 800°C (DIN 51719 1997) bis zur Gewichtskonstanz vermuffelt.

Die spezifische Oberfläche (N_2 S_{BET}) für die Biokohlen wurde mit dem Quantachrome Instruments Surface Area und Pore Size Analyzer Autosorb-1 an der TU Berlin, Fachgebiet Bodenkunde mittels der N_2 -Adsorption bei 77 K in flüssigem Stickstoff bestimmt. Für die Bestimmung der Mikroporosität wurde das gleiche Gerät genutzt, aber eine CO_2 -Adsorption bei 273 K in gasförmigen CO_2 angewendet. Für diese Untersuchungen wurden die gemörserten Proben bei 40°C im Vakuum getrocknet und entgast. Referenzen für diese Methoden sind Echeverría *et al.* (1998); Cazorla-Amorós *et al.* (1996) und Rouquerol *et al.* (1994).

Die Proben für die $CuSO_4$ -Sorptionsstudie wurden bei 423 K für 4 - 24 h ausgegast. Die spezifische Oberfläche (N_2 SSA_{BET}) wurde durch die Anwendung der Brunauer-Emmett-Teller-Gleichung auf die Mehrpunkt-Isotherme der N_2 -Sorptions bei 77 K ermittelt. Die Mikroporosität und kumulative Oberfläche (CO_2 SSA_{DR}) bis zu einem Porendurchmesser von 1,4 nm wurde mittels CO_2 -Isothermen bei 273 K bestimmt. Poren und Oberflächeneigenschaften wurden mit einem Autosorb-1 (Quantachrome GmbH & Co. KG, Odelzhausen, Deutschland) gemessen. An die CO_2 -Isotherme wurde die Dubinin-Radushkevich (DR)-Gleichung angepasst, um die Oberfläche der Mikroporen zu bestimmen (Lowell *et al.* 2004).

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde die trockene Biokohle (< 2,0 mm) mit einem doppelseitig klebenden Klebeband auf einen Mikroskop-Glasträger fixiert. Danach konnten am Kontaktwinkelmessgerät der Universität Hannover, Institut für Bodenkunde die Messungen erfolgen. Für jedes Präparat wurden mindestens 10 Messungen durchgeführt, für die jeweils ein Tropfen (~ 4 µl) demineralisiertes Wasser auf die Probe getropft und im Moment des Kontaktes die Kontaktwinkel gemessen wurde.

Die Bestimmung der maximalen Wasserhaltekapazität erfolgte mit 10 g lufttrockener Biokohle in einem Trichter, der mit Watte verstopft und angefeuchtet war. Die präparierten Proben wurden in Halterungen gesetzt und in eine Wanne mit Wasser eingetaucht, so dass der Wasserpegel auf der gleichen Höhe mit der Probenoberfläche im Trichter ist. Nach 30 min

wurden die Proben zum Abtropfen aus dem Wasserbad genommen und nach ca. 2 h erneut gewogen. Die Differenz der Masse vor und nach der Wassersättigung ergab die maximale Wasserkapazität der Proben.

Die Reindichte von Partikeln der Biokohle (< 2,0 mm) wurde nach DIN 18124 (1997) in Xylol ermittelt. Die Biokohle wurde bei 40°C getrocknet und im Xylolbad durch Unterdruck entgast.

Die Gehalte an elementarem CHNOS von HCl-gewaschenen Biokohlen wurde von der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) des FZ Jülichs ermittelt. Jeweils mindestens 5 mg der gemahlene Biokohle wurden für die CHNS- und O-Bestimmung bei 1000°C verbrannt, bzw. bei 1300°C verkohlt. Zur Bestimmung der Gehalte an CHNOS kamen der Leco CHNS-932 CHNS-Analysator und der Leco VTF-900 O-Analysator zum Einsatz. Für die in der CuSO₄-Sorptionsstudie genutzten kompostierten und nicht kompostierten Holzkohlen und Vergasungskokse wurden die C, H und N-Gehalte mit einem CHN Analyser EURO EA (HEKAtech GmbH, Wegberg, Deutschland) bestimmt. Der O-Gehalt wurde berechnet ($O [\%] = 100 - C [\%] - H [\%] + N [\%]$).

Zusätzlich wurden die Gehalte an C und N am Institut für Bodenwissenschaften der Universität Bonn für gemahlene, gewaschene und ungewaschene Biokohlen von ca. 20 mg mit einem CN-Analyser (Fisons Instruments NA 2000) bestimmt.

Die Bestimmung des hoch aromatisch gebundenen C wurde mit der BPCA-Methode vorgenommen. Dieser Kohlenstoff wird als BC mit einer graphitischen Mikrostruktur definiert (Novakov 1984), der mittels HNO₃-Oxidation in Benzolpolycarbonsäuren umgewandelt wird (Glaser *et al.* 1998; Brodowski *et al.* 2005). Die Methode wird in fünf Schritten durchgeführt: (1) die Entfernung polyvalenter Kationen mit Trifluoressigsäure, (2) die Oxidation mit Salpetersäure, (3) weitere Aufbringung der Probe, (4) Derivatisierung und (5) Messung am Gaschromatographen (GC) und Auswertung nach Brodowski *et al.* (2005).

Die Rock-Eval Analyse wurde zur Bestimmung des Reifegrades organischer Materie in Sedimenten entwickelt und ist zu einem wichtigen Kriterium auf der Suche nach Kohlenwasserstofflagerstätten geworden (Peters 1986). Zur Veränderung des Chemismus von reifenden Kohlenwasserstoffen gilt grundlegend, dass mit zunehmender Reife der organischen Materie sich C anreichert, während flüchtige Bestandteile (H, O, S und N) entweichen. In

anderen Untersuchungen wurde diese Methode auf Bodenproben übertragen (Sebag *et al.* 2006). Drei Merkmale wurden für die Proben dieses Forschungsvorhabens mit der Rock-Eval Pyrolyse bestimmt, der Wasserstoffindex (HI; mg HC/g TOC), der Sauerstoffindex (OI; mg CO₂/g TOC) und der Produktionsindex (PI). Der PI ist ein Index für thermisch instabile organische Substanzen, die bis zu einer Pyrolysetemperatur von 300°C zersetzt werden, dies sind zum einen freie, ungebundene Kohlenwasserstoffe, wie org. Säuren oder erste Umsetzungsprodukte organischer Substanz aus der Rock-Eval Pyrolyse. Die Rock-Eval Analyse wurde mit dem Rock-Eval-II-Analysator (Geocom) durchgeführt. Die Grundlagen und Einzelheiten der Rock-Eval Pyrolyse sind in Espitalie *et al.* (1977) und Tissot & Welte (1989) beschrieben.

Zur Bestimmung sauerstoffhaltiger, funktioneller Gruppen wie Carboxylgruppen und Phenolgruppen wurden jeweils 8 x 0,5 g von der gewaschenen Biokohle in Plastikfläschchen eingewogen. Jeweils 2 Aliquote pro Probe wurden dann mit jeweils 25 ml 0,005 M NaHCO₃, 0,005 M Na₂CO₃, 0,005 M NaOH und 0,005 M HCl versetzt und für 24 h langsam über Kopf geschüttelt. Danach wurde in 10 ml des Überstandes der pH-Wert mittels einer Glaselektrode gemessen und der pH-Wert auf den Ausgangs-pH-Wert der Lösungen mittels 0,01 M NaOH oder 0,01 M HCl zurücktitriert. Siehe auch Boehm (1994), Salame & Bandosz (2001) und Cheng *et al.* (2006).

Für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität bei pH 8,1 der Biokohlen (pH 7,0 für die Biokohlen aus der CuSO₄-Sorptionsstudie) wurde die Methode nach Mehlich im Perkolationsverfahren eingesetzt (für Biokohle modifiziert nach; Schlichting *et al.* 1995). Pro Probe wurden als Doppelbestimmung je 1,0 g Biokohle eingewogen mit 9 g Seesand vermischt und direkt auf Filterwatte in einen Trichter eingefüllt. Anschließend wurden 10 g Seesand und ein Stück Glasfaserfilter auf die Oberfläche aufgelegt, um das Aufschwimmen von Biokohle bei der Zugabe von Extraktionslösung zu vermeiden. In den Extrakten wurden die Elemente Ca, Mg, Na, K, Ba, Al, Fe, Mn mittels Atomspektroskopie (AAS, A Analyst 300 Perkin Elmer) und ICP-OES (ISA-Jobin Yvon 70 Plus) bestimmt.

Für die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität der Biokohlen wurde die Methode nach Mehlich ohne pH-Pufferung im Perkolationsverfahren eingesetzt (Schlichting *et al.* 1995; Schaaf *et al.* 2001). Die Probe wurde als Doppelbestimmung zu je 1,0 g Boden eingewogen, mit 5 g Quarzsand vermischt und in einen mit Filterwatte abgedichteten Trichter

eingefüllt, worauf abschließend weitere 10 g Seesand gefüllt wurden. Jede Probe wurde in zwei Schritten mit BaCl_2 und MgCl_2 perkoliert. Für die Perkolate der ersten Extraktion wurden auf die Elemente Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, und Mn und für die der zweiten Perkolation wurde Ba mittels Atomspektroskopie (AAS, A Analyst 300 Perkin Elmer) und Optischer ICP-Emissionsspektrometrie (ICP-OES, ISA-Jobin Yvon 70 Plus) bestimmt.

Pflanzenverfügbare Phosphor und Kalium wurde mit der CAL-Methode (0,05 M Ca-Lactat, 0,05 M Ca-Acetat und 0,3 M Essigsäure, pH 4,1, Extr. 1:20) extrahiert. Anschließend wurde ein Aliquot der Probenlösung nach der P-Blau-Methode für die Messung vorbereitet und Phosphat am Spektralphotometer (Specord 205 – 222 A191) bei 578 nm bestimmt (Schlichting *et al.* 1995). Die Bestimmung von K in der Extraktionslösung erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS, A Analyst 300 Perkin Elmer). Die Extraktion von Nitrat und Magnesium wurde mit 0,01 M CaCl_2 Lösung nach Soper & Huang (1963), modifiziert durch Hoffmann (1991), durchgeführt. Hierbei wurden 5 g lufttrockene Biokohle mit 50 ml Extraktionslösung versetzt, zwei Stunden geschüttelt, danach 10 Minuten bei 2500 U/min (Heraeus Multifuge 3 S-R, Thermo Electron Corporation) zentrifugiert und zum Schluss über Faltenfilter in 100 ml Plastikflaschen dekantiert und Nitrat spektralphotometrisch (Specord 205 – 222 A191) bei 210 nm bestimmt. Die Gehalte an Mg in der Extraktionslösung wurden mit dem ICP-OES (ISA-Jobin Yvon 70 Plus) ermittelt.

Bestimmt wurden Dioxine und Furane (PCDD/F) nach (VDI3499 2001), PAKs nach (DIN 38414 2002) und BTEX nach (DIN 22155 2006). Die Bestimmung der Schwermetallgehalte in der Biokohle wurde nach (DIN 38414 1983) durchgeführt. Aus wässrigen Eluaten (Säulenversuche mit einem S/L-Verhältnis von 1:2, durchgeführt an der BGR) wurden PAKs und BTEX nach (DIN 38407 1991) sowie Schwermetalle bestimmt.

2.2.4 Bildgebende Verfahren für ungewaschene Biokohle

Mit dem Environmental Scanning Electron Microscope (FEI Quanta 600 FEG ESEM) der BGR wurden hochauflösende Bilder der Oberflächen der Biokohlen aufgenommen. Die Kopplung mit einem EDX-Mikroanalyse-Detektor erlaubt weiterhin qualitative und halbquantitative Elementanalysen im punktuellen Mikrobereich. Die Proben sollten für diese Analyse trocken sein, aber auch feuchte Proben können unter geringem Vakuum untersucht werden.

Für petrographische Untersuchungen wurden die getrockneten Proben unter Vakuum in Epoxydharz eingebettet. Nach der Imprägnation wurden die Stückanschliffe/Körnerpräparate geschliffen poliert. Mikropetrographische Beschreibung und Ermittlung der qualitativen Zusammensetzung des organischen Materials wurden bei 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung im nicht polarisierten und polarisierten Licht am Polarisations-Fluoreszenzmikroskop (Leica DMRX, Jena, Deutschland) durchgeführt. Die Auflicht-Fluoreszenzbeobachtungen erfolgten mit Blaulichtanregung. Mikroskopische Abbildungen wurden mittels Digitalkamera (DC 300F, Leica, Deutschland) aufgenommen und digital archiviert (Leica IM 1000 Image Manager Software).

Ein Element-Mapping der Biokohlen wurde mittels der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EPMA; JEOL JXA-8200 Elektronenstrahl-Mikrosonden-WD/ED kombinierten Mikroanalysator) durchgeführt. Dazu wurden, für die petrographischen Untersuchungen hergestellten Präparate herangezogen und mit Kohlenstoff bedampft. Die für das Element-Mapping repräsentativ ausgewählten Flächen wurden in 400-facher Vergrößerung gescannt, um per Rasterelektronenmikroskopie ein Sekundärelektronenbild zur späteren visuellen Orientierung zu erhalten. Für diese Flächen wurde dann ein Rückstreuerelektronenbild erzeugt und die qualitative Verteilung der Elemente Al, Ca, K, Mg und P mittels WD/ED-Röntgenfluoreszenzanalyse erfasst.

2.2.5 Bestimmung biologischer Qualitätskriterien – Phytotoxizität

Die Biokohlen wurden auf Keimhemmung untersucht. Dazu wurden Kresse (*Lepidium sativum*), Chinakohl (*Brassica rapa ssp. Pekinensis*) und Mais der Inzuchtlinie EFOP: EE-06S-5-0002 (Limagrain GmbH) auf Biokohlen, den Versuchsböden und Zellstoff zur Keimung gebracht. Zusätzlich wurden Keimversuche auf mit demineralisiertem Wasser bis zu einem EC-Wert von <100 mS/cm gewaschenen Biokohlen mit Kresse (*Lepidium sativum*) und Mais der Inzuchtlinie EFOP: EE-06S-5-0002 (Limagrain GmbH) durchgeführt.

2.3 Eigenschaften der Biokohlen

2.3.1 Eigenschaften mit Bezug zur Bodenfruchtbarkeit und C-Sequestration

Zur Beurteilung der Wirkung der Biokohlen auf die Bodenreaktion wurden die pH-Werte bestimmt. Die ungewaschene Holzkohle sowie der ungewaschene Vergasungskoks sind alkalisch (Tab. 2), was auf basisch wirksame Bestandteile in den Aschen zurückzuführen ist.

Der unbehandelte Pyrolyskoks ist dagegen sehr sauer. Nach der Behandlung aller drei Biokohlen mit HCl sanken die pH-Werte der Holzkohle sowie des Vergasungskokses, bei der Flash-Pyrolyse Kohle steigt der pH-Wert. Der Point of Zero Charge (PZC) beschreibt den stoffspezifischen pH-Wert, bei dem positive und negative Ladungen ausgeglichen vorliegen (Tab. 2). Wenn die pH-Werte im Boden $>$ PZC sind, werden an der Oberfläche der Biokohlen Kationen angelagert und ausgetauscht und bei pH-Werten $<$ PZC Anionen. Die Holzkohle hatte einen PZC von 6,5, der Flash-Pyrolyse Kohle von 4,2 und der Vergasungskoks von 5,1.

Wichtige Größen zur Kennzeichnung der Sorptionseigenschaften von Biokohlen sind die spezifische Oberfläche (S_{BET}) und die Mikroporosität (Φ_{mikro}), die wesentlich durch die Temperatur der Pyrolyse beeinflusst werden (Downie *et al.* 2009). Je höher die maximale Temperatur bei der Pyrolyse, desto größer die spezifische Oberfläche und die Mikroporosität. Deutlich zu erkennen ist in den ESEM-Bildern (Abb. 1), dass die Oberfläche der Flash-Pyrolyse Kohle oft mit Harz verklebt ist und dadurch viele die Poren nach außen verschlossen sind (Abb. 2c). Dies führt dazu, dass die spezifischen Oberflächen der Holzkohle und des Vergasungskokses viel größer sind, als die der Flash-Pyrolyse Kohle (Tab. 2). Diese Charakteristik zeigt sich auch bei der Mikroporosität, die für die Flash-Pyrolyse Kohle am kleinsten ist. Neben den ursprünglich biogenen, zellulären Strukturen finden sich in den Partikeln des Vergasungskokses größere Spannungsrisse (Abb. 2b), die sich bei Pyrolyseprozessen mit maximalen Temperaturen von $> 750^{\circ}\text{C}$ und schnellen Heizraten bilden (BROWN *et al.*, 2006).

Die Bestimmung des Kontaktwinkels kann als ein Maß zur Bestimmung der Benetzbarkeit genutzt werden. Der Flash-Pyrolyse Kohle hat einen Kontaktwinkel von $< 90^{\circ}$ und ist damit hydrophil (Tab. 2). Die anderen Biokohlen haben Kontaktwinkel $> 90^{\circ}$ und sind somit hydrophob. Die maximale Wasserkapazität (WK_{max}) der Holzkohle ist größer als die der Flash-Pyrolyse Kohle, der Vergasungskoks nimmt eine mittlere Stellung ein, dennoch ist es ein Vielfaches von dem, was die Bodenartenhauptgruppen Sand, Schluff und Ton halten können. Durch das Waschen mit HCl werden die maximalen Wasserkapazitäten verändert.

Für Biokohlen wurden Reindichten von ca. $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ bis zu einer theoretisch, maximalen Reindichte von $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ festgestellt (Downie *et al.* 2009). Die Reindichte des Vergasungskokses liegt mit ca. $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ in diesem Spektrum. Die Reindichten der

Holzkohle und der Flash-Pyrolyse Kohle sind kleiner als die von Downie *et al.* (2009) beschriebenen Reindichten.

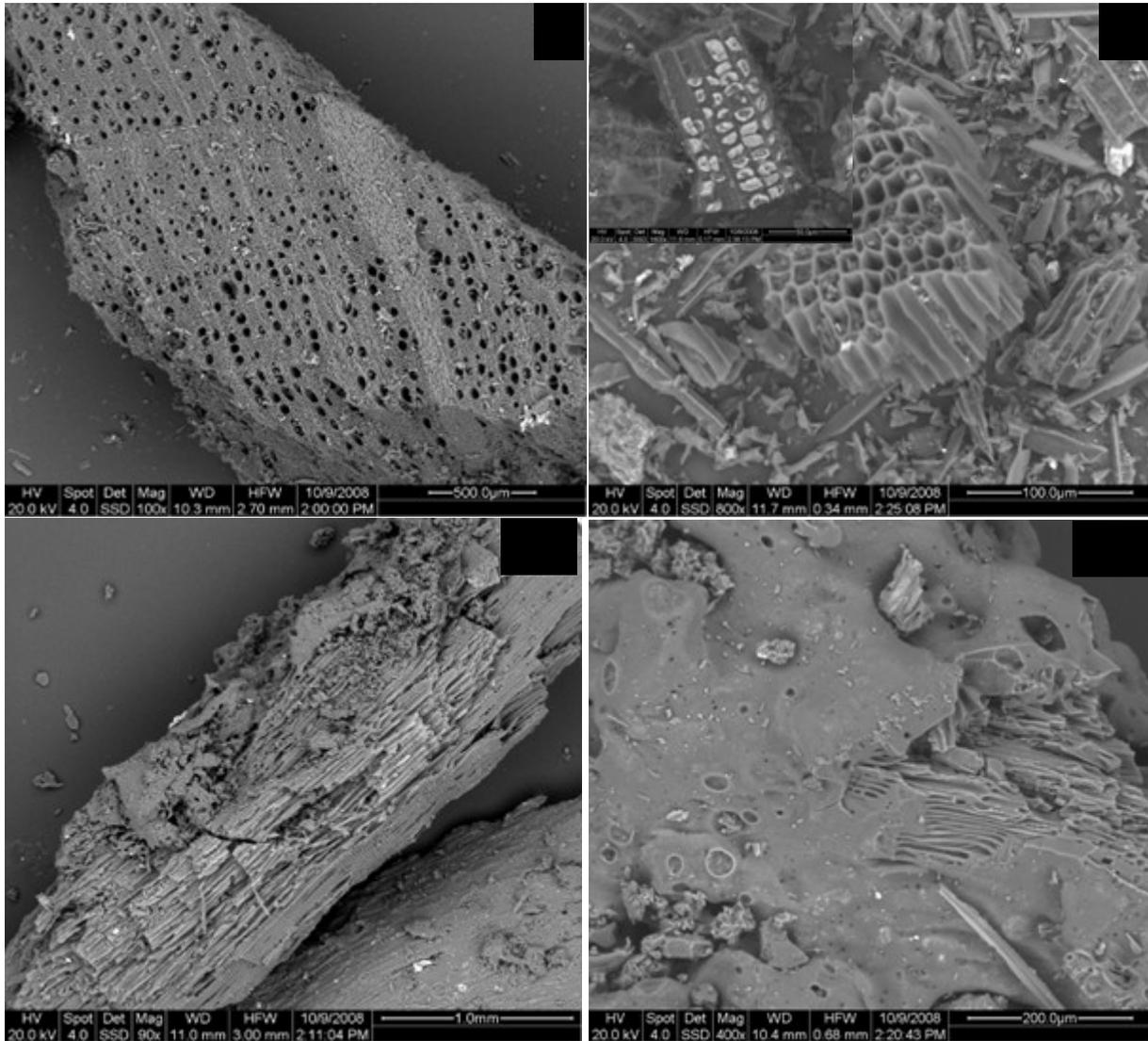


Abb. 1: ESEM-Bilder der Holzkohle (a), des Vergasungskokes mit in Zellholräumen ausgefallenen Mineralen (kleine Aufnahme) (b) und der Flash-Pyrolyse Kohle (c1), mit erstarrtem Harz versiegelte Oberfläche eines Partikels des Flash-Pyrolyse Kohle (c2). Gut zu erkennen sind scharfkantige Bruchflächen und Erstarrungskrater an Stellen von Heißgasaustritten

Tab. 2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der Biokohlen. Hier dargestellt sind der pH-Werte, die elektrische Leitfähigkeit (EC), der Glühverlust (LOI), die N₂-BET Oberfläche (S_{BET}), die Mikroporosität (Φ_{mikro}), der Kontaktwinkel, die maximale Wasserhaltekapazität (WK_{max}) und die Reindichte. Dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung.

Biokohle	Behandlung	pH	PZC	EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	LOI mg g^{-1}	S _{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Φ_{mikro} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Kontaktwinkel °	WK _{max} g g^{-1}	Dichte g cm^{-3}
HK	unbehandelt	8,4 (0,1)	n.b.	30 (1)	984 (0)	122 (0)	450 (2)	119 (0)	1,66 (0)	1,1(0)
	0,01 M HCl	5,6 (0,1)	6,5 (0,0)	n.b.	986 (0)	177 (1)	546 (1)	113 (0)	1,45 (0)	1,2 (0)
VK	unbehandelt	10,6 (0,0)	n.b.	146 (4)	899 (0)	191 (0)	449 (0)	119 (0)	1,51 (0)	1,4 (0)
	0,01 M HCl	7,0 (0,2)	8,7 (0,0)	n.b.	948 (0)	235 (1)	570 (1)	112 (0)	1,55 (0)	1,4 (0)
	0,1 M HCl	5,1 (0,0)	5,1 (0,0)	n.b.	977 (0)	193 (0)	609 (0)	n.b.	1,60 (0)	1,4 (0)
PK ⁱ	unbehandelt	4,2 (0,0)	n.b.	159 (24)	982 (0)	<0,4 (n.d.)	262 (1)	85 (0)	1,29 (0)	1,3 (0)
	0,01 M HCl	5,5 (0,0)	4,2 (0,0)	n.b.	984 (0)	<0,4 (n.d.)	356 (2)	111 (0)	0,91 (0)	1,3 (0)

HK: Holzkohle, VK: Vergasungskoks, PK: Flash-Pyrolyse Kohle, n.b. nicht bestimmt

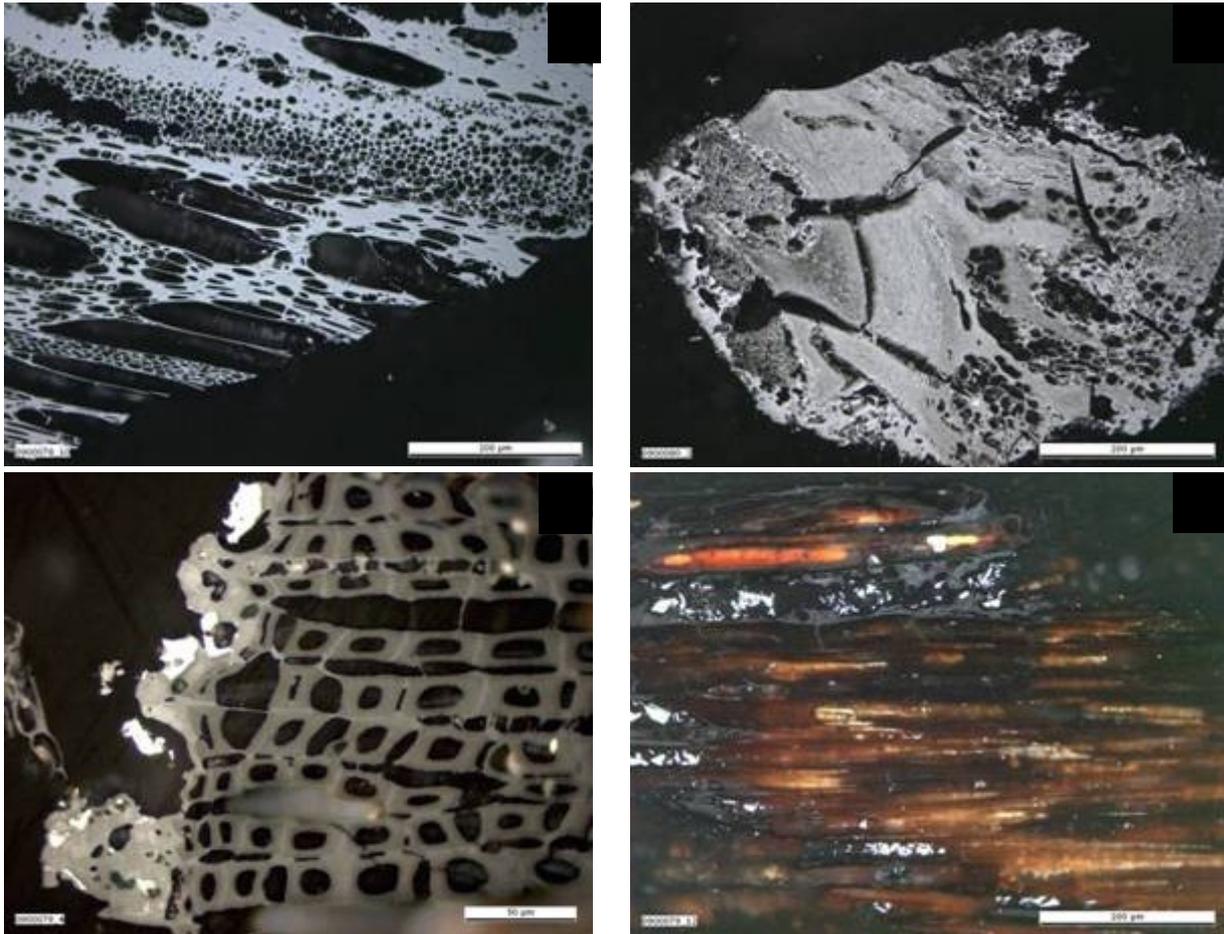


Abb. 2: Polarisations-Fluoreszenzmikroskop-Bilder des Vergasungskoks (a), der Holzkohle (b) und von vollständig verkohltem (c) sowie teilweise verkohlter Flash-Pyrolyse Kohle (d), alle Präparate sind in Epoxidharz eingelegt

Zur elementaren Charakterisierung und Ableitung der Stabilität der Biokohlen im Boden wurden die Biokohlen mit dem Elementanalysator (C, H, O, N) und dem Rock-Eval-Analysator (PI, HI, OI) untersucht. Mit den H/C-Verhältnis wird der Grad der Kondensation und mit dem O/C-Verhältnis der Grad der Oxidation der Kohlenwasserstoffe charakterisiert. Die H/C-Verhältnis der Biokohlen unterscheiden sich deutlich in der Reihenfolge Flash-Pyrolyse biochar > Holzkohle > Vergasungskoks (PerMANOVA, $p < 0,05$). In den Polarisations-Fluoreszenzmikroskop-Bildern (Abb. 2) ist zu erkennen, dass die Flash-Pyrolyse Kohle (Abb. 2d) bei der sehr kurzen Verweilzeit und mäßigen Maximaltemperatur im Pyrolyseprozess nicht vollständig verkohlt ist. Die Flash-Pyrolyse Kohle zeigt die geringste Kondensation und die höchsten Sauerstoffanteile (Tab. 3). Dahingegen besitzt der Vergasungskoks die höchste Kondensation und einen sehr niedrigen Sauerstoffgehalt. Anhand

der Ergebnisse der Rock-Eval-Analyse (Tab. 3) wird deutlich, dass die Flash-Pyrolyse Kohle den höchsten Anteil an freien, ungebundenen Kohlenwasserstoffen (Produktionsindex=PI) hat. Diese können verschiedene leicht flüchtige Substanzen, wie org. Säuren und Bio-Öle (Mullen & Boateng 2008) sowie thermisch instabile Bestandteile der Ausgangsstoffe, wie Hemicellulose (Brown 2009) sein. Diese Substanzen haben eine geringere thermische Stabilität als die thermisch stabilen, hoch aromatischen Bestandteile der Biokohle (Cheng *et al.* 2006; Sebag *et al.* 2006).

Mit der BPCA-Analyse kann für die Biokohlen deren Anteil an verkohltem, hoch aromatischem, gebundenem Kohlenstoff (BPCA-C) ermittelt und spezifische Biomarker bereitgestellt werden, die als Indikator für mögliche Veränderungen der Biokohle im Boden genutzt werden können. Die BPCA-Signatur des Vergasungskokses (Abb. 1) zeigt einen sehr hohen Anteil von Mellitsäure (BPCA-6) an. Die Holzkohle zeigte ein Muster zunehmender Anteile höher carboxylierter BPCAs von BPCA-3 < BPCA-4 < BCPA-5 < BPCA-6 an, ohne dass der Anteil an BPCA-6 mehr als 50% an dem gesamten BPCA-C ausmachte. Bei der Flash-Pyrolyse Kohle war kein BPCA-Anteil größer als 50%. Aber im Gegensatz zur Holzkohle nahmen die Anteile in einer anderen Reihenfolge zu BPCA-3 < BPCA-4 < BCPA-6 < BPCA-5.

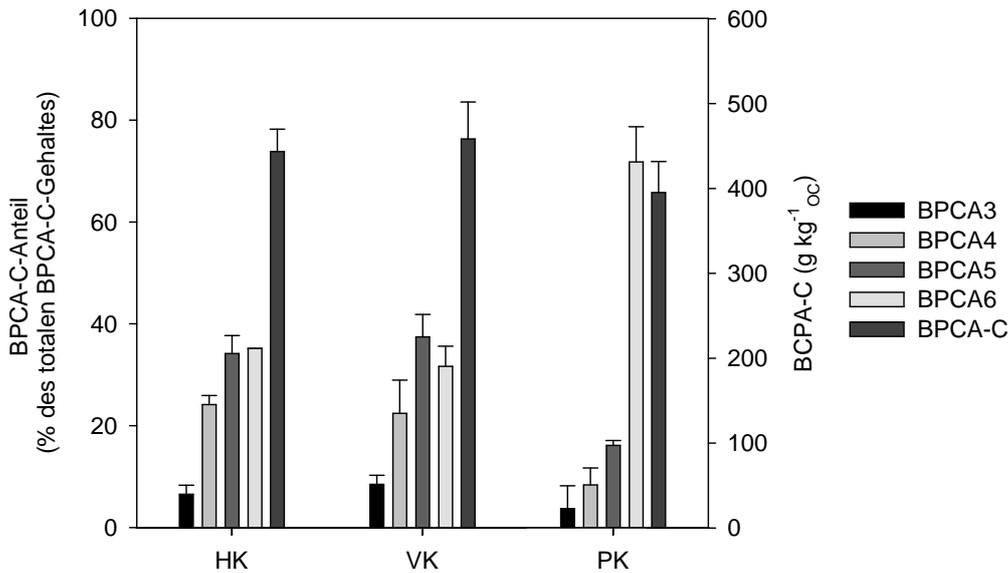


Abb. 3: BPCA-Muster und Gehalte an Schwarzem Kohlenstoff in den untersuchten Biokohlen (BPCA-3: Hemimellitsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure; BPCA-4: Pyromellitsäure, Melophansäure, Prenitsäure; BPCA-5: Benzolpentacarbonsäure; BPCA-6: Mellitsäure)

Die effektiven Kationenaustauschkapazitäten wurden sowohl für die ungewaschenen als auch für die gewaschenen Biokohlen bestimmt (Tab. 5). Die ungewaschene Holzkohle und Vergasungskoks können Asche enthalten, was zu einer Überbewertung der effektiven Kationenaustauschkapazitäten führt. Da die ungewaschene Flash-Pyrolyse Kohle sehr geringe pH-Werte aufweist, wurde für diese Biokohle eine effektive Kationenaustauschkapazität von $0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ bestimmt. Nach dem Waschen der Biokohlen wurden effektiven Kationenaustauschkapazitäten von 6 bis $7 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (HK < VK < PK) festgestellt.

Mit der Kenntnis der Konzentration einzelner funktioneller Gruppen an der Oberfläche der Biokohlen können Adsorptionsvorgänge im Boden detaillierter beschrieben werden. In Tabelle 5 sind die Konzentration an funktionellen Gruppen bezogen auf die Masse der Biokohlen zusammengestellt. Die Flash-Pyrolyse Kohle hat an der Oberfläche die größte Konzentration an sauer wirkenden, sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen.

Gehalte an verfügbaren Nährstoffen und deren Gesamtgehalte (P, Mg, K) sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Der Vergasungskoks hat die höchsten Gehalte an Ca, Mg und P sowie die höchsten Gehalte an verfügbarem K und P. Die Gehalte an K im ungewaschenen

Vergasungskoks übersteigen die zulässigen Gehalte für Bodenhilfsstoffe (DüMV 2008) und schließen somit dessen direkte Verwendung als Bodenhilfsstoff aus. Ferner enthält der Vergasungskoks ca. 20 Prozent des K und ca. 40 Prozent des P in verfügbarer Form. Aus der Holzkohle und dem Vergasungskoks werden im Mittel mehr als 50 % der Nährstoffe ausgewaschen. Besonders hohe Austräge von über 90 % wurden beim Vergasungskoks nach dem Waschen mit 0,1 M HCl für die Nährstoffe Ca, K, Mg, Na und P bestimmt. Bei der Flash-Pyrolyse Kohle wurden geringe Auswaschungen festgestellt. Die Verteilung der Nährstoffe in den Biokohlen ist nicht homogen wie sich aus den EPMA-Aufnahmen (Abb. 4, 5 und 6) erkennen lässt. Es zeigt sich, dass das Element Ca vorwiegend in den Bereichen der Zellstrukturen angereichert sind. Die Elemente Mg, K und P dahingegen sind eher diffus in der gesamten Matrix und auf der Oberfläche verteilt.

Die hier untersuchten Biokohlen zeichnen sich zudem durch hohe C/N-Verhältnisse von > 250 aus (Tab. 3), d.h., es besteht nach Einbringung in den Boden das Risiko einer vorübergehenden N-Sperre (z.B. Lehmann *et al.* 2006; Clough & Condron 2010; Sohi *et al.* 2010; van Zwieten *et al.* 2010). Die Gehalte an verfügbarem N (NO₃-N) liegen zwischen 1,3 und 4,7 mg kg⁻¹, was im Rahmen von in der Literatur beschriebener Gehalten an verfügbarem N (NO₃-N und NH₄-N) liegt (Tab. 4). Dahingegen sind die Unterschiede der Gehalte an totalem N in Abhängigkeit vom Ausgangstoff und die resultierenden C/N-Verhältnisse bemerkenswert und wichtig zur Beurteilung der Mineralisierbarkeit der Pyrolysate im Boden.

Tab. 3: Mittlere O/C-, H/C- und C/N-Verhältnisse, elementare Gehalte an C und N, Gehalte an NO₃-N und drei Parametern der Rock-Eval Analyse (PI, HI, OI) der Biokohlen. Dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung.

Behandlung	O/C	H/C	C/N	C _t	N _t	NO ₃ -N	PI ^a	HI ^b	OI ^c
	Atom- Verhältnis	Atom- Verhältnis	Massen- Verhältnis	mg g ⁻¹		mg kg ⁻¹			
Holzkohle									
unbehandelt	n.b.	n.b.	261 (2)	837 (0)	3.2 (0,0)	1,3 (0,1)	0,03	6	10
0,01 M HCl	0,05	0,45	255 (1)	841 (0)	3.3 (0,0)	n.b.	0,00	2	8
Vergasungskoks									
unbehandelt	n.b.	n.b.	252 (0)	828 (2)	3.3 (0,0)	2.3 (0.1)	0,02	5	18
0,01 M HCl	0,06	0,20	273 (0)	846 (0)	3.1 (0,0)	n.b.	0,00	1	8
0,1 M HCl	0,04	0,20	263 (0)	871 (0)	3.3 (0,0)	n.b.	0,00	1	8
Flash-Pyrolyse Kohle									
unbehandelt	n.b.	n.b.	301 (1)	762 (1)	2.5 (0,0)	4.7 (0,4)	0,27	34	25
0,01 M HCl	0,13	0,58	313 (1)	766 (0)	2.5 (0,0)	n.b.	0,00	30	26

^a Produktionsindex (n=1), ^b Wasserstoffindex [mg_HCg⁻¹_{TOC}] (n=1), ^c Sauerstoffindex [mg_{CO2}g⁻¹_{TOC}] (n=1), HK: Holzkohle, VK: Vergasungskoks, PK: Flash-Pyrolyse Kohle, n.b. nicht bestimmt

Tab. 4: Gehalte an N_t, N_{min} (NO₃-N und NH₄-N) und die C/N-Verhältnisse von Biokohlen aus verschiedenen Ausgangsstoffen und verschiedenen Pyrolyseprozessen

Ausgangsmaterial	T	N _t	N _{min}	N _{min} - Anteil an N _t	C/N	Autoren
	°C	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%		
Geflügeleinstreu	450	20,0	2,4	0,012	19	Chan <i>et al.</i> (2008)
Geflügeleinstreu	550	8,5	2,5	0,029	39	
Grünabfälle	450	1,8	<0,5	<0,028	200	Chan <i>et al.</i> (2007)
Grünabfälle	600	1,4	<1,5	<0,011	557	Van Zwieten <i>et al.</i> (2010)
Holzkohle	500	1,2	30,0	0,250	70	Vaccari <i>et al.</i> (2011)

Tab. 5: Mittlere effektive und potentielle Kationenaustauschkapazität (KAK) und Oberflächenazidität der Biokohlen. Dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung.

Behandlung	KAK _{eff}	KAK _{pot}	Oberflächenazidität			Σ
			Phenol	Lactone	Carboxyl	
	mmol _c kg ⁻¹		μmol H ⁺ g ⁻¹			
Holzkohle						
unbehandelt	29 (12)	6 (1)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,01 M HCl	6 (1)	n.b.	2,5 (0,1)	0,2 (0,0)	0,01 (0,00)	2,7 (0,1)
Vergasungskoks						
unbehandelt	250 (2)	28 (3)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,01 M HCl	60 (0)	n.b.	3,2 (0,2)	0,3 (0,0)	0,00 (0,00)	3,4 (0,2)
0,1 M HCl	7 (0)	n.b.	3,3 (0,0)	0,5 (0,0)	0,06 (0,01)	3,8 (0,0)
Flash-Pyrolyse Kohle						
unbehandelt	0	18 (2)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,01 M HCl	7 (3)	n.b.	3,7 (0,4)	0,4 (0,0)	0,02 (0,00)	4,1 (0,4)

HK: Holzkohle, VK: Vergasungskoks, PK: Flash-Pyrolyse Kohle, n.b. nicht bestimmt

Tab. 6: Gesamtgehalte und verfügbare Gehalte der Nährstoffe Ca, K, Mg, P und S des Elementes Na in den Biokohlen

Biokohle	Behandlung	Ca _t	K _t	K _a ^a	Mg _t	Mg _a ^b	Na _t	P _t	P _a ^a	S _t
mg kg ⁻¹										
HK	unbehandelt	3591 (151)	2371 (145)	177 (2)	200 (26)	22 (0)	n.n.	155 (18)	50 (3)	80 (9)
	0,01 M HCl	1164 (85)	914 (58)	n.b.	79 (7)	n.b.	n.n.	91 (0)	n.b.	35 (3)
VK	unbehandelt	32126 (263)	14555 (920)	3053 (64)	3791 (157)	90 (1)	776 (85)	1350 (23)	553 (10)	144 (6)
	0,01 M HCl	18783 (93)	2180 (154)	n.b.	1036 (40)	n.b.	141 (14)	769 (9)	n.b.	65 (7)
	0,1 M HCl	1744 (32)	607 (68)	n.b.	188 (15)	n.b.	20 (9)	112 (13)	n.b.	56 (5)
PK	unbehandelt	1897 (97)	2019 (24)	71 (4)	412 (19)	9 (0)	1098 (17)	350 (13)	8 (0)	71 (4)
	0,01 M HCl	1952 (12)	1821(18)	n.b.	437 (2)	n.b.	725 (8)	396 (2)	n.b.	69 (2)
Grenzwert-DüMV ^c		-	6225	-	-	-	-	2180	-	3000

^a Verfügbares K und P mit CAL, ^b verfügbares Mg mit CaCl₂, ^c DüMV (2008), HK: Holzkohle, VK: Vergasungskoks, PK: Flash-Pyrolyse Kohle, n.b. nicht bestimmt, n.n. nicht nachweisbar

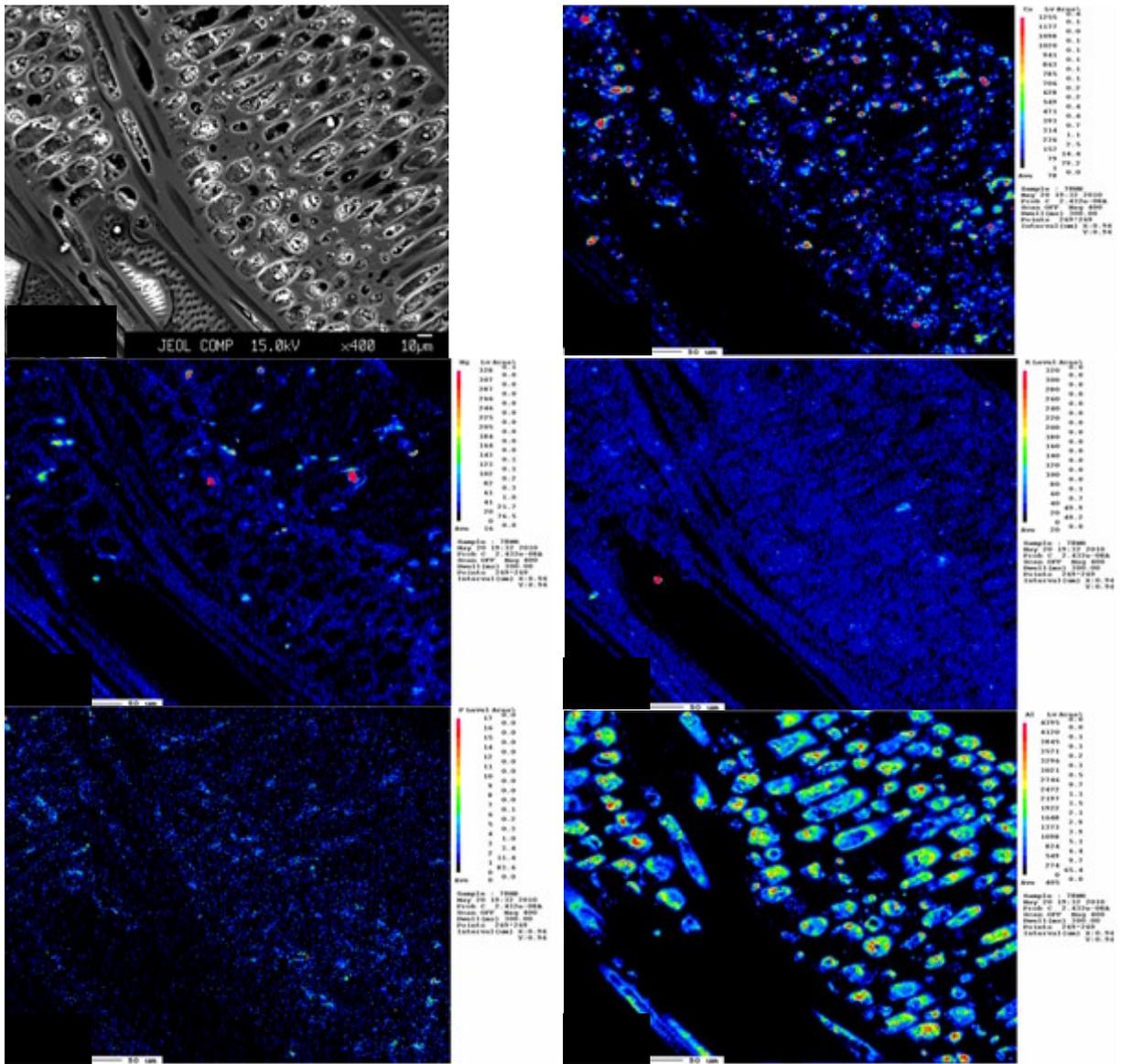


Abb. 4: EPMA-Mapping der Elemente Ca, Mg, K, P und Al auf der Oberfläche der Holzkohle

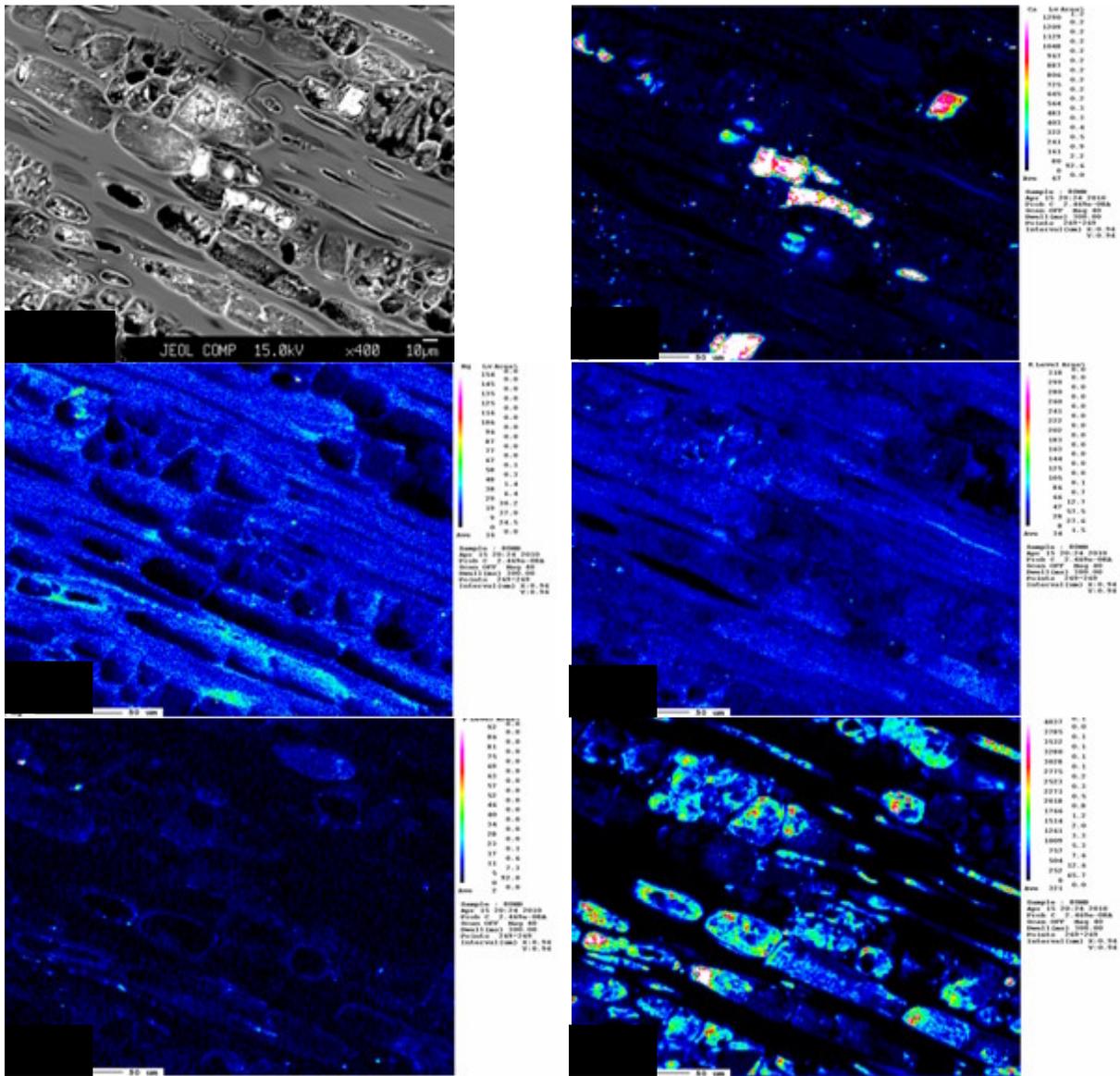


Abb. 5: EPMA-Mapping der Elemente Ca, Mg, K, P und Al auf der Oberfläche des Vergasungskokes

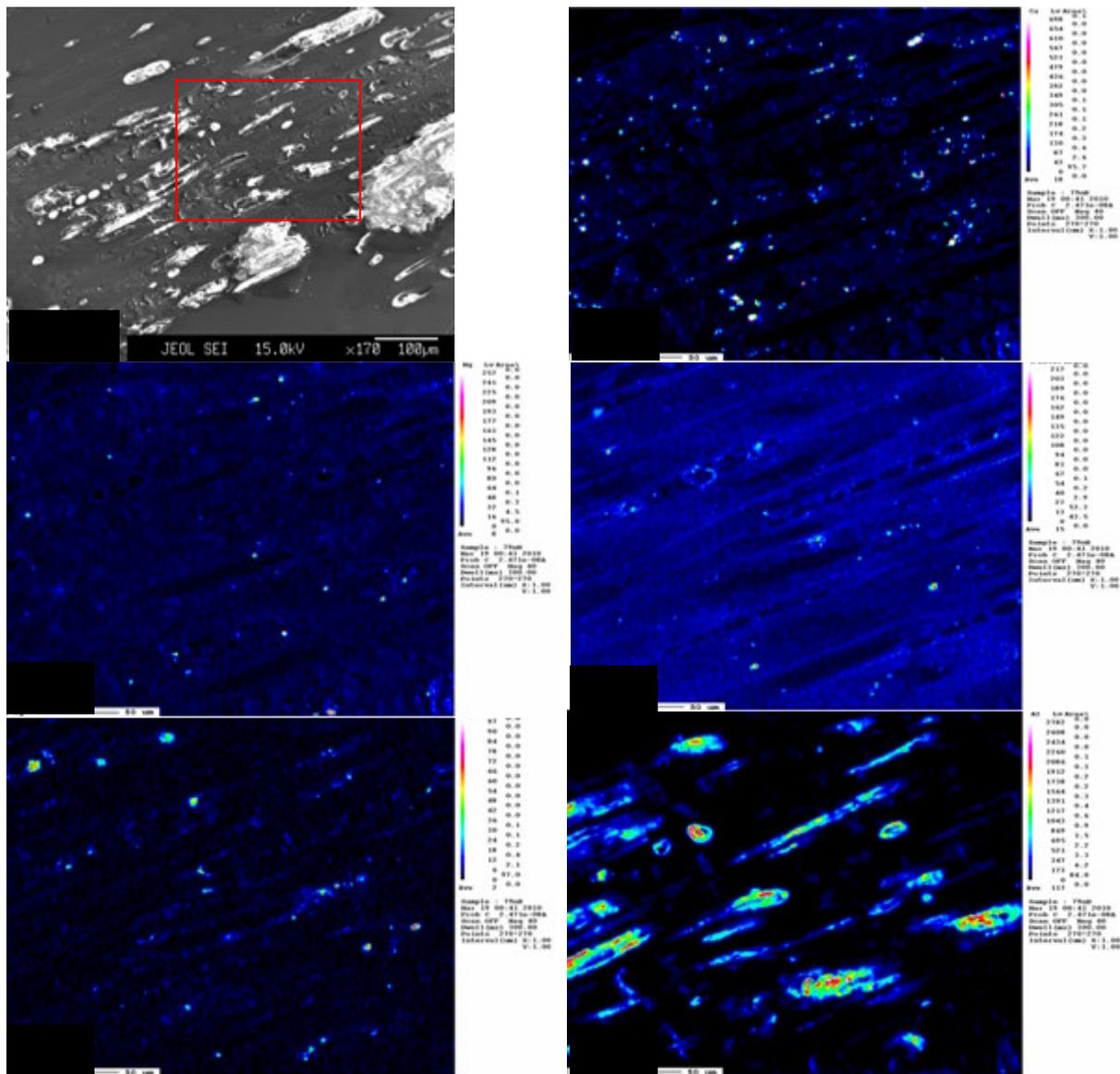


Abb. 6: EPMA-Mapping der Elemente Ca, Mg, K, P und Al auf der Oberfläche der Flash-Pyrolyse Kohle (roter Rahmen in REM-Bild zeigt den Bereich des Element-Mappings)

2.3.2 Schwermetalle und organische Schadstoffe

In Tabelle 7 werden neben Al und Fe die Gehalte an Schwermetallen und organischen Schadstoffen in den Biokohlen dargestellt. Die Gehalte schwanken je nach Biokohle und erfolgter Vorreinigung mit HCl sehr. Die Gehalte an Al, Fe und Schwermetallen sinkt nach der HCl-Behandlung. Ob eine Substanz für den Einsatz als Bodenhilfsstoff verwendet werden darf, wird in der DüMV (2008) geregelt. Gemäß den geltenden Grenzwerten, bzw. Kennzeichnungspflichten für die Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn, könnten die Biokohlen als Bodenhilfsstoff eingesetzt werden. Dahingegen schreibt die

Bioabfallverordnung (BioAbfV) niedrigere Grenzwerte vor, da davon ausgegangen wird, dass die Bioabfälle gut abgebaut werden können. Ein Vergleich mit der BioAbfV (1998) ist zulässig, da je nach Pyrolyseprozess die Biokohle auch Anteile gut abbaubarer Stoffe (Bio-Öle, Teer, Harze) enthält. Bis auf Ni können bei keiner Biokohle Überschreitungen der Grenzwerte nach BioAbfV nachgewiesen werden. Nur die ungewaschene Flash-Pyrolyse Kohle enthält 53 (7, n=2) mg kg⁻¹ Ni und überschreitet den Grenzwert der BioAbfV im Mittel um 3 mg kg⁻¹ (nicht signifikant, Mann-Whitney-Test). Das Waschen der Biokohlen mit HCl führt zu einem Austrag an Schwermetallen, wobei nur das Waschen des Vergasungskokes zum mittleren Austrag von mehr als 35 Prozent aller untersuchten Schwermetalle führt. Für die Holzkohle und die Flash-Pyrolyse Kohle kann dies nicht definitiv bestätigt werden, da einige Schwermetalle (Cr, Mo, Pb) nicht ausgewaschen wurden. Erhöhte Schwermetallgehalte (Cr, Ni und Zn) können jedoch eine Folge mechanischer Bearbeitung, bzw. Abrieb sein.

Organische Schadstoffe können in den Biokohlen ebenfalls enthalten sein (Tab. 8). So enthält Holzkohle 20 mg kg⁻¹ BTEX in der Trockensubstanz (n=1), dahingegen sind im Eluat keine BTEX nachweisbar. Dioxine und Furane sind in Biokohlen enthalten, wobei der Vergasungskoks Gehalte von mehr als 5 ng kg⁻¹ enthält. Die BTEX aus der Holzkohle sind im Eluat nicht mehr nachzuweisen. In der Trockensubstanz der Flash-Pyrolyse Kohle wurden keine PAKs und kaum BTEX nachgewiesen, wohingegen deren Auswaschung von der Trockensubstanz im Elutionstest (Feststoff-Wasser-Verhältnis 1:4) erhöht ist (Tab. 8). Die Gehalte an Dioxinen und Furanen in der Trockensubstanz des Vergasungskokes führen nach BLAG (1993) nicht zu einer Ablehnung der Nutzung als Bodenhilfsstoff. Es sind aber Handlungsempfehlungen für die Nutzung in der Landwirtschaft und dem Gartenbau zu erarbeiten, sofern die Gehalte nicht 40 ng kg⁻¹ überschreiten.

Tab. 7: Mittlere Gesamtgehalte und eluierbare Anteile an Al, Fe, Mo, Schwermetallen (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in den Biokohlen (Standardfehler).

Biokohle	Behandlung	Matrix ^a	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Zn
mg kg ⁻¹											
HK	unbehandelt	TS	46 (12)	n.b.	1 (0)	1 (0)	37 (3)	0,0 (0,0)	0 (0)	0 (0)	22 (4)
	0,01 M HCl	TS	50 (20)	0,0 (0,0)	2 (1)	0 (0)	42 (6)	0,5 (0,1)	0 (0)	1 (0)	1 (0)
VK	unbehandelt	TS	966 (12)	0,2 (0,0)	26 (20)	11 (1)	1467 (430)	0,9 (0,3)	14 (9)	5 (0)	76 (2)
	0,01 M HCl	TS	863 (43)	0,1 (0,0)	3 (0)	9 (1)	754 (20)	0,6 (0,0)	3 (1)	5 (0)	64 (1)
	0,1 M HCl	TS	247 (9)	0,0 (0,0)	5 (2)	2 (0)	287 (22)	0,6 (0,2)	2 (1)	1 (0)	18 (0)
PK	unbehandelt	TS	32 (0)	0,1 (0,0)	76 (11)	19 (0)	2995 (234)	0,7 (1,0)	53 (7)	4 (0)	89 (5)
	0,01 M HCl	TS	31 (0)	0,1 (0,0)	28 (1)	12 (0)	2252 (81)	3,0 (0,2)	21 (2)	5 (0)	81 (1)
Grenzwert – DüMV ^b		TS	-	1,5	300	500	-	-	80	150	1000
Grenzwert – LAGA ZO ^c		TS	-	1,0	120	80	-	-	100	140	300
Grenzwert – AbfKlärV ^d		TS	-	10,0	900	800	-	-	200	9001	2500
Grenzwert – BioAbfV ^e		TS	-	1,5	100	100	-	-	50	150	400
Grenzwert – BLAG ^f		TS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mg kg ^{1-w} (n=1)											
HK	unbehandelt	EL	0,0	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
VK	unbehandelt	EL	1,4	0,00	0,02	0,39	5,26	0,25	0,08	0,53	0,67
PK	unbehandelt	EL	0,9	0,01	0,04	0,20	4,87	0,00	0,41	0,01	3,56

^a TS: Trockensubstanz; EL Eluat, ^b DüMV (2008), ^c LAGA (2004), ^d nur BTX, ^e AbfKlärV (1992), ^f BioAbfV (1998), ^w auf den Austrag aus der Trockensubstanz, HK: Holzkohle, VK: Vergasungskoks, PK: Flash-Pyrolyse Kohle, n.b. nicht bestimmbar

Tab. 8: Gehalte und eluierbare Anteile an organischen Schadstoffen in den Biokohlen (Standardfehler).

Biokohle	Behandlung	Matrix ^a	PAK ^b	BTEX ^c	PCDD/PCDF ^d	
					I-TE ^e	TEQ ^f
			mg kg ⁻¹		ng kg ⁻¹	
HK	unbehandelt	TS	<1	20	3,62	3,97
	0,01 M HCl	TS	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
VK	unbehandelt	TS	<1	<1 ^l	12,6	14,4
	0,01 M HCl	TS	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	0,1 M HCl	TS	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PK	unbehandelt	TS	<1	1	2,52	2,89
	0,01 M HCl	TS	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Grenzwert – DüMV ^g		TS	-	-	-	-
Grenzwert – LAGA Z0 ^h		TS	3,0	1,0	-	-
Grenzwert – AbfKlärV ⁱ		TS	-	-	100	-
Grenzwert – BioAbfV ^j		TS	-	-	-	-
Grenzwert – BLAG ^k		TS	-	-	5	-
			mg kg ^{-1l}			
HK	unbehandelt	EL	<0,04	<1	-	-
VK	unbehandelt	EL	<0,04	<1	-	-
PK	unbehandelt	EL	2,4	2,4	-	-

^a TS: Trockensubstanz; EL Eluat, ^b Polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (EPA-Liste), ^c Σ Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, ^d Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, ^e Internationale Toxizitätsäquivalente (NATO CCMS), ^f Internationale Toxizitätsäquivalente (WHO 1997), ^g DüMV (2008), ^h LAGA (2004), ⁱ AbfKlärV (1992), ^j BioAbfV (1998), ^k BLAG (1993), ^l auf den Auszug aus der Trockensubstanz, n.b. nicht bestimmbar

2.3.3 Keimung

Keimversuche mit Kresse (*Lepidium sativum*), Chinakohl (*Brassica rapa ssp. Pekinensis*) und Mais (Inzuchtlinie EFOP: EE-06S-5-0002) zeigen unterschiedliche keimungshemmende Wirkungen der Biokohlen (Tab. 9). Die ungewaschene Flash-Pyrolyse Kohle und der Vergasungskoks wirken keimhemmend ($p < 0,05$). Nach Waschen der Biokohlen mit demineralisiertem Wasser bis auf eine elektrische Leitfähigkeit in der Waschlösung von $< 100 \text{ mS cm}^{-1}$ haben die Holzkohle und der Vergasungskoks keine keimhemmende Wirkung mehr, die der Flash-Pyrolyse Kohle wird ebenfalls verbessert.

Tab. 9: Keimraten von Kresse (*Lepidium sativum*), Chinakohl (*Brassica rapa ssp. Pekinensis*) und Mais (*Zea mays*; Inzuchtlinie EFOP EE-06S-5-0002, Limagrain GmbH) auf den Biokohlen

Biokohle	Behandlung	Keimraten		
		Kresse	Chinakohl	Mais
		% ^a		
HK	unbehandelt	90 (0)	90 (0)	97 (0)
	0,01 M HCl	n.b.	n.b.	n.b.
VK	unbehandelt	23 (1)	27 (0)	33 (1)
	0,01 M HCl	n.b.	n.b.	n.b.
	0,1 M HCl	n.b.	n.b.	n.b.
PK	unbehandelt	0 (0)	0 (0)	40 (1)
	0,01 M HCl	n.b.	n.b.	n.b.
HK	H ₂ O	90 (0)	n.b.	100 (0)
VK	H ₂ O	97 (0)	n.b.	97 (0)
PK	H ₂ O	90 (0)	n.b.	73 (0)
Sand	-	90 (0)	100 (0)	100 (0)
Schluff	-	100 (0)	93 (0)	93 (0)
Zellulose	-	100 (0)	80 (0)	93 (0)

^a Anzahl gekeimter Samen/Körner pro ausgelegter Samen/Körner

2.4 Diskussion

Die pH-Werte der frischen Biokohlen unterschieden sich dahingehend, dass die Holzkohle und der Vergasungskoks pH-Werte von größer 7 und der Flash-Pyrolyse Kohle von kleiner 7 hatte. Durch das Waschen mit HCl und anschließendem Waschen mit Wasser (demineralisiert) wurden die pH-Werte von Holzkohle und Vergasungskoks gesenkt und die der Flash-Pyrolyse Kohle gehoben. Dabei wurden aus der Holzkohle und dem Vergasungskoks bis zu 95 % des Ca und Mg ausgewaschen, was für die Flash-Pyrolyse Kohle nicht nachgewiesen wurde, da die ausgewaschene Holzrasche zu großen Teilen aus basisch wirkenden Ca- und Mg-Verbindungen besteht (Demeyer *et al.* 2001). Dahingegen hafteten an der Flash-Pyrolyse Kohle organische Säuren (Mullen & Boateng 2008; Taghizadeh-Toosi *et al.* 2011), die mit Wasser ausgewaschen werden können.

Für die Holzkohle und den Vergasungskoks wurden größere spezifische Oberflächen und Porositäten als für die Flash-Pyrolyse Kohle bestimmt. Im Gegensatz zu der Holzkohle und dem Vergasungskoks wurde die Flash-Pyrolyse Kohle aus Nadelholz hergestellt und sehr kurz pyrolysiert. Dadurch enthält die Flash-Pyrolyse Kohle einen hohen Anteil an Harzen, die im Pyrolyseprozess nicht entfernt wurden und die Oberflächen und Poren verkleben. Die nicht mit HCl gewaschene Flash-Pyrolyse Kohle war im Unterschied zur Holzkohle und dem Vergasungskoks hydrophil (Kontaktwinkel), hatte aber eine kleinere Wasserkapazität (WK_{max}). Der hydrophile Charakter der Flash-Pyrolyse Kohle verlor sich nach dem Waschen, wodurch die WK_{max} weiter abnahm. Die im Vergleich mit der Flash-Pyrolyse Kohle höhere WK_{max} der Holzkohle und des Vergasungskokses kann nicht durch Bindung von Wasser an den Oberflächen (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen) erklärt werden, da deren Oberflächen hydrophob sind. Vielmehr führt die höhere Mikroporosität in der Holzkohle und dem Vergasungskoks zu einer größeren WK_{max} (Thies & Rillig 2009).

Von besonderer Bedeutung für die Verwendung von Biokohlen im Boden zur C-Sequestrierung ist deren Stabilität gegenüber einer Mineralisierung zu CO_2 . Von Biokohle ist bekannt, dass diese in tropischen Böden bis zu 30 Jahren nach der Einmischung in Böden einem sehr schnelleren Abbau unterliegen kann, bei den bis zu 70 % der Biokohle verloren gehen. Die restliche Holzkohle ist dann für mehr als 100 Jahre stabil (Nguyen *et al.* 2008). Zur Abschätzung der Stabilität gegenüber einem mikrobiellen Abbau können die Ergebnisse der Elementaranalyse (CHO), BPCA und Rock-Eval Pyrolyse herangezogen werden. Die

Flash-Pyrolyse Kohle hat das höchste H/C-Verhältnis und den höchsten Produktionsindex (Rock-Eval-Analyse). Dies deutet auf einen geringeren Kondensationsgrad (Preston & Schmidt 2006) und einen höheren Anteil thermisch instabiler organischer Substanz im Vergleich zur Holzkohle und dem Vergasungskoks hin. Die BPCAs dienen als quantitativer Indikator der Gehalte an BC und über deren prozentuale Anteile auch zur Aromatizität, also über die Qualität des BC. So ist der sehr hohe Anteil der Mellitsäure (BPCA-6) des Vergasungskokses ein deutlicher Indikator für einen hohen Grad an aromatischer Kondensierung (Glaser *et al.* 2005; Amelung *et al.* 2008). Da die hohe Aromatizität von Biokohlen im allgemeinen als ein wesentlicher Faktor für ihre schlechte Abbaubarkeit angenommen wird, könnte der vergleichsweise geringe Kondensationsgrad und der hohe Anteil thermisch instabiler organischer Substanz auf eine im Vergleich zur Holzkohle und dem Vergasungskoks geringere Rekalzitranz von der Flash-Pyrolyse Kohle im Boden hinweisen.

Der ungewaschene Vergasungskoks enthält einen hohen Anteil an verfügbaren Nährstoffen, die bei einer einmaligen Einmischung von 1,5 Gew.-% Biokohle in den Boden einen nicht zu unterschätzenden Düngeneffekt haben können, das für K und P einer Grunddüngung entsprechen kann. Nach dem Waschen mit HCl gingen die Gehalte an verfügbaren Nährstoffen stark zurück, da diese aus der Holzkohle und dem Vergasungskoks mit der Asche entzogen wurden. Ein Düngeneffekt kann nur so lange vorhalten wie Asche in diesen Biokohlen enthalten ist, bzw. wie gut die zugeführten Nährstoffe im Boden adsorbiert werden können. Für Ca und Mg ist zu erwarten, dass nach der Düngeneffekt schnell nachlässt, da die Asche sehr schnell ausgewaschen wird (Major *et al.* 2009) und frische Biokohlen kaum Adsorptionskapazitäten gegenüber Kationen besitzen (Lehmann 2007). Anders ist die Verfügbarkeit von P zu bewerten, da Biokohle P in Form von Phosphat gut adsorbieren kann (Beaton *et al.* 1960; Lehmann 2007). In der ungewaschenen Flash-Pyrolyse Kohle sind die Gehalte an verfügbaren Nährstoffen gering und es wurde keine Verringerung der Gesamtgehalte nach dem Waschen mit HCl nachgewiesen. Demzufolge ist der größte Teil der Nährstoffe in der Matrix der Flash-Pyrolyse Kohle festgelegt und nicht unmittelbar verfügbar.

Eine unbedenkliche Verwendung der Biokohlen als Bodenhilfsstoff setzt voraus, dass diese den Boden und andere Schutzgüter nicht schädlich verändern. Die Biokohlen wurden auf deren Gehalte an anorganischen und organischen Schadstoffen untersucht. Bodenhilfsstoffe dürfen nur in Böden eingebracht werden, wenn diese nach DüMV (2008) zugelassen sind. Die

untersuchten Biokohlen enthalten geringe Gehalte an anorganischen Schadstoffen und unterschreiten für die Elemente Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn die Grenzwerte oder kennzeichnungspflichtige Gehalte der DüMV (2008). Aber der ungewaschene Vergasungskoks enthält zu hohe Gehalte an K, so dass dies zu einem Ausschluss der Inverkehrbringung des Vergasungskokses als Bodenhilfsstoff führen könnte. Die Gehalte an organischen Schadstoffen wie PAK, BTEX und PCDD/PCDF werden in der DüMV (2008) nicht geregelt. Frische Biokohlen können unpolare organische Substanzen sehr gut adsorbieren (Cornelissen *et al.* 2005; Smernik 2009), aber durch die Funktionalisierung der Oberfläche (Adsorption organischer Substanz und Anreicherung sauerstoffhaltiger, funktioneller Gruppen) im Boden kann sich diese Eigenschaft verändern (Cheng *et al.* 2008; Nguyen *et al.* 2008; Smernik 2009). Die Gehalte an PCDD und PCDF sind in der Holzkohle und der Flash-Pyrolyse Kohle so gering, dass nach BLAG (1993) keine besonderen Handlungsempfehlungen für deren Einbringung in Böden notwendig sind. Der Vergasungskoks enthält Gehalte über 5 ng kg^{-1} PCDD/PCDF und könnte nach BLAG (1993) in Böden unter der Berücksichtigung bestimmte Handlungsempfehlungen eingebracht werden.

2.5 Schlussfolgerung

Die Holzkohle könnte nach DüMV als Bodenhilfsstoff eingesetzt werden. Die Flash-Pyrolyse Kohle überschreitet keine Schadstoff-Grenzwerte der DüMV hat aber einen negativen Einfluss auf die Keimung und könnte die pH-Werte verringern. Daher sollte die Flash-Pyrolyse Kohle vor dem Einbringen in den Boden vorbehandelt werden. Der Vergasungskoks kann nach DüMV nicht als Bodenhilfsstoff genutzt werden, da diese Biokohle zu hohe Gehalte des Nährelementes K enthält. Zudem enthält der Vergasungskoks erhöhte Gehalte an PCDD/PCDF, wodurch er für eine direkte Nutzung als Bodenhilfsstoff ungeeignet ist. Unter der Berücksichtigung des Kondensationsgrades anhand der O/C- und H/C-Verhältnisse (Preston & Schmidt 2006) sowie der BPCA-Muster (Amelung *et al.* 2008) der Biokohlen wird die Stabilität der Biokohlen im Boden beim Flash-Pyrolyse Kohle am geringsten sein und zum Vergasungskoks über die Holzkohle zunehmen. Von daher besitzt der Vergasungskoks die größten C-Sequestrationspotentiale.

Zur Beurteilung, wie diese Stoffe im Boden wirken, ist es wichtig, nicht nur die Inhaltstoffe selbst zu untersuchen, sondern auch zu erfassen, wie die Biokohlen im Boden andere Stoffe

immobilisieren oder mobilisieren und beispielsweise das Grundwasser gefährden können. Dies ist im folgenden Kapitel dargestellt.

3 Sorption von Kupfer und Schwefel

3.1 Einführung

Der Einsatz von Biokohlen als Bodenhilfsstoff soll die Nährstoffretention verbessern und die Ertragskraft der Böden erhöhen (Atkinson *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010). Darüber hinaus werden Biokohlen zur Bindung von Schwermetallen in belasteten Böden vorgeschlagen (Namgay *et al.* 2010; Fellet *et al.* 2011; Uchimiya *et al.* 2011). Bei nicht mit Schwermetallen kontaminierten Standorten könnte die Verwendung von Biokohlen als Bodenhilfsstoff die Konzentrationen gelöster Spurenelemente wie Cu oder S verringern, während die Konzentrationen anderer Ionen erhöht werden, was zu potentiellen Nährstoffungleichgewichten für die Pflanzenernährung führt.

Die Adsorption von Cu und S wird vor allem durch die Oberflächenchemie der Biokohlen beeinflusst (Biniak *et al.* 2001; Uchimiya *et al.* 2011). Verschiedene technische Möglichkeiten wurden dazu entwickelt um Aktivkohle mit optimierten Oberflächeneigenschaften für die Bindung von Schwermetallen herzustellen (z.B. Guo & Lua 2000; Biniak *et al.* 2001; Park *et al.* 2003). Diese Oberflächenbehandlung verursacht jedoch hohe Kosten und kann gefährliche Abfallprodukte erzeugen, was die breite Anwendung dieser Techniken begrenzt (Zhang *et al.* 2004). Die Kompostierung von Biokohlen ist eine vielversprechende Alternative zur Bioaktivierung von Oberflächen (Prost *et al.* in prep.). Die Veränderungen oder „Aktivierung“ der Oberflächeneigenschaften von Biokohlen während der Kompostierung wird gefördert durch hohe Temperaturen, hohe mikrobielle Aktivität, und das Vorhandensein humifizierter, organischer Substanz. Die potentielle Kationenaustauschkapazität der Biokohlen stieg während einer 4-monatigen Inkubation an, wobei der größte Anstieg für Temperaturen um 70°C beobachtet wurde (Cheng *et al.* 2006), die auch in Komposthaufen erreicht wird. Die Oxidation von Biokohlen und die damit verbundene Anreicherung von O-haltigen, funktionellen Gruppen an den Oberflächen während der Kompostierung, erfolgt durch mikrobielle Prozesse (Forbes *et al.* 2006; Kuzyakov *et al.* 2009; Zimmerman 2010). Eine Änderung der Biokohlenoberflächen als Folge der Aufnahme oder Adsorption von organischen Molekülen aus der Umgebung der Biokohlen, die reich an funktionellen Gruppen sind, wurde von vielen Autoren beschrieben (Liang *et al.* 2006; Nguyen *et al.* 2008; Joseph *et al.* 2010).

Neben der Aktivierung der Oberflächen erhöhte die Kompostierung die Nährstoffgehalte der Biokohlen und damit ihre potentielle Düngewirkung (Prost *et al.* in prep.). Die Metall-Adsorption an unbehandelten Biokohlen wurde schon in einigen Studien untersucht (z.B. Cao *et al.* 2009; Uchimiya *et al.* 2010). Es gibt jedoch kaum Informationen zur Metall- oder Sulfat-Sorption an kompostierten oder biologisch veränderten Biokohlen. Es ist zu erwarten, dass die Kompostierung die Adsorption von Schwermetallen an Biokohlen als Folge der Aktivierung der Oberfläche verbessert. Eine Wirkung auf die Sorption von Schwefel (insbesondere Sulfat, SO_4^{2-}) ist weniger wahrscheinlich, da SO_4^{2-} möglicherweise mit gelöster organischer Substanz (DOM) aus dem Kompost in Konkurrenz um Sorptionsplätze steht (z.B. Kaiser & Zech 1998).

Um die erwarteten Vorteile des Einsatzes von Biokohlen als Bodenhilfsstoff zu prüfen, untersuchten wir die Sorption von Kupfer (Cu^{2+}) und Schwefel (SO_4^{2-}) an drei Biokohlen, die unterschiedlich hergestellt wurden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Von diesen Biokohlen wurden zwei Biokohlen zusätzlich einer Kompostierung unterzogen. Wir postulierten, dass: (1) Die Kompostierung der Biokohlen deren Cu-Sorptionseigenschaften durch die Erhöhung der Anzahl der negativ geladenen funktionellen Gruppen als Folge der Oberflächenoxidation und die Aufnahme von gelösten organischen Stoffen verbessert und (2) gelöste organische Stoffe mit SO_4^{2-} um Sorptionsplätze konkurrieren und somit die S-Adsorption infolge einer Kompostierung abnimmt.

3.2 Material und Methoden

3.2.1 Chemikalien

Für die Studie wurde vollentsalztes (VE) Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als $10 \mu \text{ S cm}^{-1}$ verwendet. Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$, pa) und Kalziumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) wurden von Merck (Darmstadt, Deutschland) bezogen und Stammlösungen (0,01 M) in VE-Wasser hergestellt. Konzentrierte HNO_3 (65%, w / v) wurde von Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Deutschland) erworben.

3.2.2 Biokohlen

Nähere Angaben zur Produktion und den physikalisch-chemischen Methoden zur Charakterisierung der Biokohlen befinden sich in Kapitel 2.2.

3.2.3 Kompostierung der Biokohlen

Die auf eine Größenfraktion von 0,125 bis 2 mm gesiebte Holzkohle und Vergasungskoks wurden in Netzbeutel gefüllt (Polyestergewebe, Größe: 15 x 15 cm, Maschenweite: 0,125 mm, Bueckmann GmbH & Co. KG, Mönchengladbach, Deutschland, mit je 50 g Biokohle) und mit Stallmist kompostiert. Die verfügbare Menge der Flash-Pyrolyse Kohle war zu klein für die Kompostierung. Das Kompostierungsexperiment wurde auf dem Versuchsgut "Wiesengut" der Universität Bonn in Hennef durchgeführt. Das Substrat für die Kompostierung bestand aus Stallmist aus der Mutterkuhhaltung (Rasse: Limousin) und Weizenstroh. Der Mist wurde über einen Zeitraum von zwei Wochen gesammelt. Mit einem Miststreuer vermischten wir den bereits strohhaltigen Stallmist (9 m³) mit zusätzlichem Stroh (3 m³), um ein homogenes Substrat für die Kompostierung zu erhalten. Danach füllten wir die Mischung in HDPE-Behälter (Volumen: 1 m³, Mauser SM, Brühl, Deutschland), die oben offen waren. Zur gleichen Zeit legten wir die Netzbeutel mit der Biokohle separat in die Mitte der Behälter (10 Netzbeutel pro Schicht in 25cm, 35cm, 45cm, 55cm, 65cm unter der Oberfläche). Jeder Behälter wurde mit 390 kg (\pm 10 kg) Substrat und 2,5 kg Biokohle befüllt. Alle Behandlungen (Substrat mit Kohle, Vergasungskoks und ohne Biokohlen) wurden vierfach wiederholt und in einem abgeschlossenen Raum in einem komplett randomisierten Design aufgebaut. Die Temperatur wurde alle 30 Minuten mit Temperatur-Loggern in zwei Tiefen (25 cm, 45 cm) aufgezeichnet. Wir wendeten die Komposte mit einem Miststreuer alle 2 Wochen innerhalb der ersten 84 Tage. Zur Bestimmung des Masseverlustes bei der Kompostierung wogen wir die Container vor und nach jedem Umsetzen. Probenahmen erfolgten an Tagen 2, 10, 28, 56, 84 des Experiments (3 Netzbeutel und ~ 200g Substrat aus jedem Behälter pro Probenahme).

3.2.4 Vorbereitung der Biokohlen für das Sorptions-/Desorptionsexperiment

Für die Sorptionsexperimente wurden aschefreie Biokohlen benötigt. Deshalb mussten wasserlösliche Salze und Karbonate, die in der Asche von Biokohlen enthaltenen sind (Demeyer *et al.* 2001), vollständig entfernt werden (Singh *et al.* 2010). Wir haben zu diesem Zweck eine Batch-Titration angewendet. Dazu wurden die Biokohlen in VE-Wasser suspendiert (1:10) und mit HCl (1M und 0,1 M) über 67 Tage bis zu einen Endpunkt von pH 3 titriert. Dieser Endpunkt wurde gewählt, um die vollständige Lösung von Karbonaten zu gewährleisten und gleichzeitig eine potentielle chemischen Veränderungen der Biokohleoberflächen durch starke Säuren zu minimieren (Leon y Leon *et al.* 1992; Joseph *et*

al. 2010). Nach erfolgreicher Lösung der Karbonate wurden die Biokohlen mit KOH (0,5 M) auf pH 6 zurücktitriert, um einen optimalen Boden-pH-Bereich zu simulieren. Die so vorbereiteten Biokohlen wurden mit VE-Wasser gespült und durch einen Glas-Mikrofaserfilter (Grad GF/F, Porengröße: Durchmesser 110 mm, Whatman GmbH, Göttingen, Deutschland) vakuumfiltriert und bei 4°C bis zur Verwendung eingelagert (weniger als zwei Tage). Der Wassergehalt der Biokohlen wurde durch Trocknen bei 105 ° C über 24 h bestimmt.

Die Biokohlen wurden vor dem Sorptionsexperimente mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ konditioniert. Zu diesem Zweck wurden die Biokohlen in 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung suspendiert (1:10) und in Polypropylen-Zentrifugenflaschen für 1 h überkopfgeschüttelt. Die Suspension wurde dann bei 383 g und 10°C für 10 min zentrifugiert (Heraeus Multifuge 3SR, Thermo Fisher Scientific Inc., Schwerte, Deutschland). Der Überstand wurde dekantiert und verworfen. Die Konditionierung der Biokohlen wurde anschließend mit 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und noch einmal 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wiederholt. Nach dem letzten Schritt wurden die Biokohlen in Polypropylen-Zentrifugenflaschen abgefüllt und verschlossen bei 4 ° C gelagert.

3.2.5 Sorptionsexperiment

Alle Sorptionsexperimente wurden in Batch-Versuchen mit einer dreifachen Wiederholung durchgeführt. Die Proben (85 ml Polycarbonat-Flaschen; Oak Ridge Zentrifugenröhrchen Nalgene, Rochester, USA) wurden im Dunkeln, bei 293 K und über 24 h überkopf geschüttelt.

Vortests (OECD 2000) zeigten das sich nach 24 Stunden ein Sorptionsgleichgewicht eingestellt hatte. Für die Sorptionsstudie wurden 1,5 g Biokohle in 45 ml 0,01 M CaCl_2 -Lösung mit 4×10^{-7} bis $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ CuSO_4 versetzt. Zehn Milliliter des Überstandes jedes Versuchsansatzes wurden mit einer Pipette abgenommen, gefiltert, stabilisiert (100 µl 65%-ige HNO_3) und in HDPE Flaschen bis zur späteren Analyse bei 4 ° C gelagert. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode (WTW 330i, SEN Tix 21, WTW GmbH, Weilheim, Deutschland) in einem weiteren 10 ml-Aliquot gemessen.

Um die Desorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} zu untersuchen wurden 80% des Überstandes (36 ml, darunter 10 ml für die Lagerung und 10 ml für pH-Messung) mit 36 ml Hintergrund-Lösung ersetzt und wie beschrieben überkopfgeschüttelt. Dieser Austausch der Lösung im Überstand

wurde zweimal wiederholt, um in der Summe drei Desorptionsschritte zu erhalten. Nach jedem Desorptionsschritt wurde ein Aliquot von 10 ml des Überstands entnommen und wie oben beschrieben zur weiteren Analyse eingelagert. Die Konzentrationen von Cu und S in den 10 ml-Aliquoten wurden mit induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES, Jobin Yvon 70 Plus-Spektrometer, Longjumeau Cedex, Frankreich) bestimmt.

3.2.6 Berechnungen und Statistik

Die Sorption- und Desorption von Cu wurden mit der Langmuir-Isotherme (Gleichung 1) ausgewertet.

$$S = \frac{S_{\max} K_L c}{1 + K_L c} \quad (1),$$

wobei S die adsorbierte Menge (mg kg^{-1}), S_{\max} einen angepassten Parameter für die maximal sorbierbare Menge an Cu (mg kg^{-1}), c die Gleichgewichtskonzentration (mg l^{-1}) und K_L (l mg^{-1}) die Langmuir-Sorptionskonstante bezeichnet. Die Hysterese wurden anhand des Index of Irreversibility gekennzeichnet (Gleichung 2; Braida *et al.* 2002):

$$I_i = \frac{f'_a(C_i) - f'_d(C_i)}{f'_a(C_i)} \quad (2),$$

mit $f'_a(C_i)$ und $f'_d(C_i)$ als erste Ableitungen der Funktionen der Sorption und Desorption eines bestimmten C_i . Ein Index nahe 1 zeigt eine irreversible Sorption (hohe Hysterese), während ein Index nahe 0 auf eine große Reversibilität deutet.

Die Sorption von Sulfat wurde mit zwei Isothermen beschrieben: (i) einer modifizierten Langmuir-Gleichung nach Siemens *et al.* (2004), Gleichung 3:

$$S = \frac{S_{\max} K_L c}{1 + K_L c} - C \quad (3),$$

in der C dem primär desorbierbarem S entspricht und (ii) einer Initial Mass (IM)-Isotherme (Gleichung 4; Nodvin *et al.* 1986.)

$$RE = mX_i - b \quad (4),$$

mit RE als der Menge an S, die von den Biokohlen sorbiert oder desorbiert wurde (mg kg^{-1}), m dem Anstieg der Initial Mass Isotherme (-), X_i der primär vorhandenen oder hinzugefügten Konzentration an S in Lösung bezogen auf die Einwaage der Biokohlen (mg kg^{-1}) und b den Wert des Schnittpunkt der Isotherme (mg kg^{-1}) mit der y-Achse (RE). Die Parameter der IM Isotherme erlauben die Berechnung eines "reaktiven Bodenvorrates" (reactive soil pool: RSP; Gleichung 5; Einheit: mg kg^{-1}) und eines dimensionslosen Verteilungskoeffizient K_D (Gleichung 6).

$$RSP = \frac{b}{1-m} \quad (5),$$

$$K_D = \frac{m}{1-m} * \frac{(\text{volume of solution})}{(\text{mass of biochar})} \quad (6).$$

Um einzuschätzen, wie sich die Biokohlen (Holzkohle, Vergasungskoks, Flash-Pyrolyse Kohle) in ihren Sorptionseigenschaften unterscheiden, führten wir eine ein-faktorielle nicht-parametrische ANOVA (Faktor: Biokohletyp) durch. Der Einfluss der Kompostierung auf die Eigenschaften von Holzkohle und Vergasungskoks testeten wir mit einer zwei-faktorielle nicht-parametrische MANOVA (Faktoren: Biokohletyp und Kompostierung). Die statistischen Berechnungen bauen auf dem Prinzip der Permutation auf und wurden mit dem Programm PerMANOVA durchgeführt (Anderson 2001), wobei euklidische Distanzen und 4999 Permutationen zur Anwendung kamen. *A posteriori* Vergleiche wurden durchgeführt und Bonferroni-korrigiert. Alle Grafiken und Regressionen zur Bestimmung der Isothermen-Parameter, wurden mit dem Programm SigmaPlot 11 (Systat Software GmbH, Erkrath, Deutschland) erstellt.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Veränderungen der Biokohlen während der Kompostierung

Während der Kompostierung über einen Zeitraum von 84 Tagen sind die C-Gehalte der Holzkohle und des Vergasungskoks zurückgegangen, während die Gehalte an N und O sich erhöhten und die von H sich nicht veränderten (Tab. 10). Dadurch erhöhten sich die O/C-Verhältnisse, wohingegen die H/C-Verhältnisse unverändert blieben (Tab. 10).

Die Kompostierung erhöhte auch die pH-Werte der Biokohlen (Tab. 10). Während die effektive KAK des Vergasungskokses deutlich stieg, wurde die der Holzkohle während der Kompostierung nicht wesentlich verändert (Tab. 10). Entgegen unseren Erwartungen verringerten sich die mit N_2 und CO_2 bestimmten Oberflächen der Kohlen im Laufe der Kompostierung (Tab. 10).

Tab. 10: Eigenschaften der Biokohlen vor und nach 84 Tagen der Kompostierung: Elementare Zusammensetzung, pH, point of zero charge (PZC), potentielle KAK, spezifische Oberflächen (N₂ BET und CO₂ DR) und die Mikroporosität (V_{mic}). Daten als Mittelwerte mit Standardabweichung dargestellt (n = 2). Homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben gekennzeichnet.

Biokohlen		Holzkohle		Vergasungskoks		Flash-Pyrolyse Kohle
		kompostiert		kompostiert		
Elementar- zusammen- setzung	C	875,0 (1,13) ^a	841,6 (4,0) ^b	829,5 (3,2) ^A	775,5 (2,2) ^B	795,0 (5,7)
	N	g kg ⁻¹ 3,2 (0,2) ^a	5,6 (0,1) ^b	3,3 (0,0) ^A	5,2 (0,0) ^B	2,0 (0,3)
	H	26,3 (0,9) ^a	25,9 (0,4) ^a	11,2 (0,6) ^A	11,5 (0,6) ^A	38,9 (0,8)
	O [†]	95,5 (2,3) ^a	127,0 (3,8) ^b	156,1 (2,6) ^A	207,9 (1,6) ^B	133,0 (4,2)
Atomverhältnis	H/C	0,36 (0,01) ^a	0,37 (0,01) ^a	0,16 (0,01) ^B	0,18 (0,01) ^B	0,58 (0,01)
	O/C	0,08 (0,00) ^a	0,11 (0,00) ^b	0,14 (0,00) ^A	0,20 (0,00) ^B	0,13 (0,00)
pH _{CaCl2}		7,2 (0,0) ^a	8,4 (0,1) ^b	8,5 (0,0) ^A	8,9 (0,0) ^B	4,2 (0,0)
PZC [‡]		4,1 (0,0) ^a	4,1(0,0) ^a	4,3 (0,0) ^B	4,2 (0,0) ^B	4,0 (0,1)
KAK [‡]	mmol _c kg ⁻¹	20,8 (3,7) ^a	36,2 (3,5) ^a	22,4 (2,5) ^A	69,5 (11,5) ^B	22,6 (1,2)
N ₂ BET	m ² g ⁻¹	85	<1,0	104	n.d.	< 0,4
R ²		0,9989	n.d.	0,9977	-	n.d.
CO ₂ DR	m ² g ⁻¹	557	521	538	497	262
V _{mic}	cm ³ g ⁻¹	0,19	0,18	0,19	0,17	0,09
R ²		1,0000	1,0000	1,0000	0,9984	0,9910

[†] O=100-(C+N+H)

[‡] Aschefreie Biokohlen

3.3.2 Sorption und Desorption von Kupfer an den Biokohlen

Die Sorption von Cu an Biokohlen wurde mit der Langmuir-Gleichung gut beschrieben (Gleichung 1, Abb. 7). Kupfer wurde von dem nicht kompostierten Vergasungskoks stärker als von der nicht kompostierte Holzkohle und der Flash-Pyrolyse Kohle adsorbiert (Tab. 11). Die durch die Holzkohle adsorbierte Cu-Menge war geringer als die an der Flash-Pyrolyse Kohle adsorbierten Cu-Menge, beide Kohlen hatten eine niedrigere S_{\max} als der Vergasungskoks (Tab.11).

Für die beiden höchsten vorgelegten Cu-Konzentrationen war ein deutlichen Rückgang der pH-Werte von $\Delta 0,6 \pm 0,2$ pH-Einheiten durch den Austausch von H^+ bei der Adsorption von Cu^{2+} zu beobachten (siehe Anhang, Abb. 3.3.2.I; Biniak *et al.* 2001; Uchimiya *et al.* 2011). Da sinkende pH-Werte die Cu^{2+} -Sorption als Folge der zunehmenden positiven Oberflächenladung der Biokohlen verringern, zeigen wir zusätzlich Sorptionsdaten für die fünf niedrigsten Cu^{2+} -Konzentrationen (Abb. 7; Tab. 11). Die beobachtete Rückgänge der pH-Werte dieser Konzentrationsstufen betrug nur $\Delta 0,2 \pm 0,1$ pH-Einheiten (Anhang: Abb. 3.3.2.I). In den Kontrollen ohne Biokohle änderten sich die pH-Werte nicht signifikant ($p > 0,05$; PerMANOVA) mit zunehmender Cu-Konzentration (Anhang: Abb. 3.3.2.I).

Die Kompostierung der Biokohlen erhöhte deren Affinität Cu zu adsorbieren, wie sie sich in größeren Langmuir-Koeffizienten zeigt (Tab. 11). Nach der Kompostierung sind die K_L -Koeffizienten der Holzkohle und des Vergasungskoks um einen Faktor von 3,8 bzw. 3,7 größer als vor der Kompostierung (berechnet über alle sieben Konzentrationsstufen). Bezogen auf die fünf niedrigsten Cu Konzentrationsstufen erhöht sich die K_L -Koeffizienten um einen Faktor von 6,3 für die Holzkohle bzw. 2,5 für den Vergasungskoks. Aber nicht nur die Affinität der Biokohlen gegenüber Cu wurde durch Kompostierung erhöht, sondern auch die Sorptionskapazität für Cu (S_{\max} , Tab. 11). Diese erhöhte sich für die Holzkohle um einen Faktor von 3,8 und für den Vergasungskoks um einen Faktor von 1,6. Für die ersten fünf Konzentrationsstufen ergibt sich für die Holzkohle ein Anstieg von S_{\max} um den Faktor 3,2, für den Vergasungskoks wurde hier keine Veränderung festgestellt.

Unabhängig davon, ob nur die ersten fünf Konzentrationsstufen oder alle Konzentrationsstufen der Isotherme berücksichtigt wurden, nahm die Hysterese der Sorption der nicht kompostierten Biokohlen in der Reihenfolge Vergasungskoks > Flash-Pyrolyse Kohle >> Holzkohle ab (Tab. 12).

Die Kompostierung erhöhte die Hysterese der Cu-Sorption des Vergasungskokses und insbesondere der Holzkohle (Tab. 12).

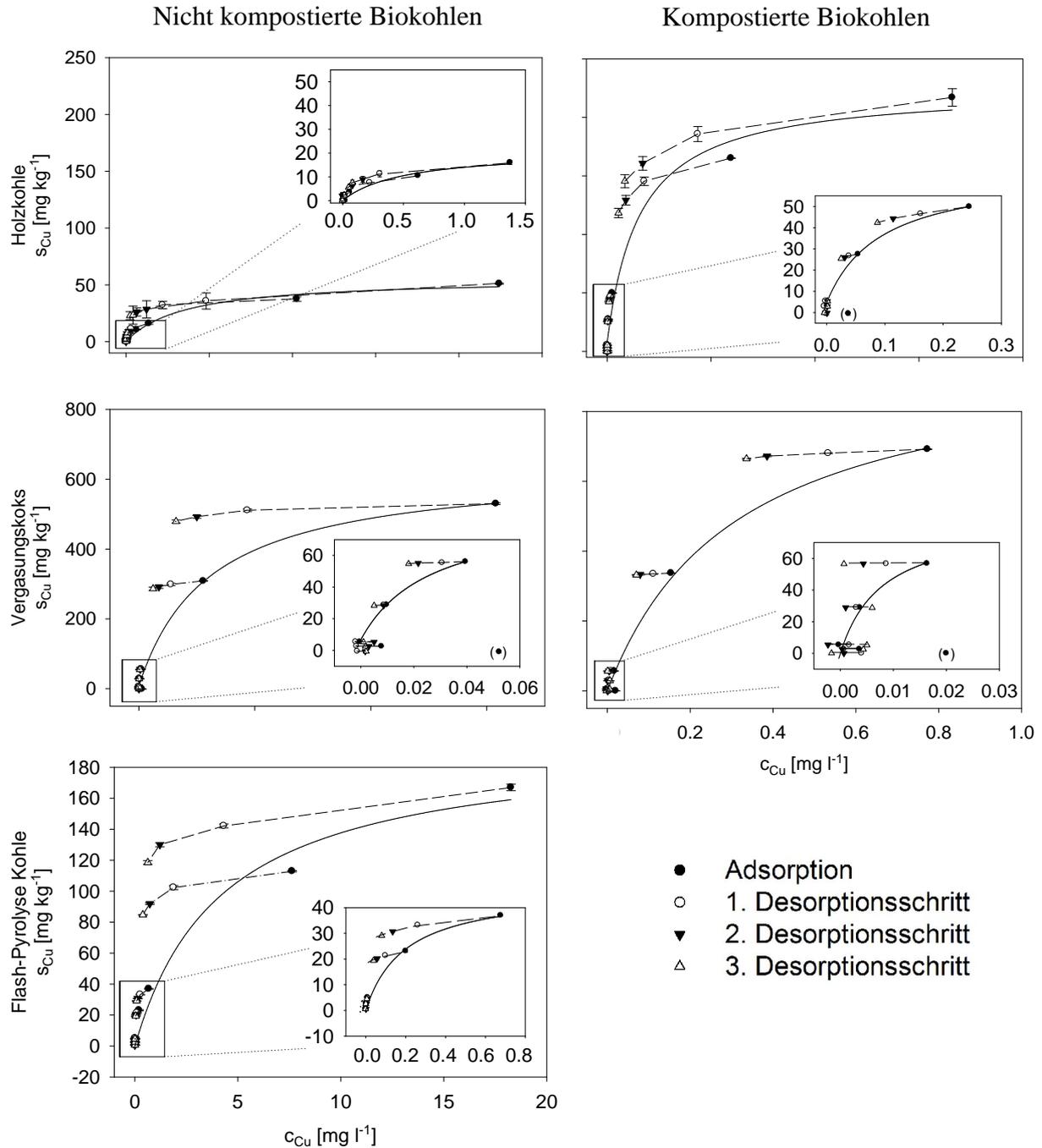


Abb. 7: Kupfersorption und -desorption der Biokohlen vor und nach der Kompostierung. Durchgezogene Linien bilden die Langmuir Sorptionsisothermen ab. In den kleinen Grafiken sind die ersten fünf Konzentrationsstufen vergrößert dargestellt. Strichlinien verbinden Adsorptions- und Desorptionsschritte einer Konzentrationsstufe. Die Datenpunkte bilden arithmetische Mittel aus Dreifach-Bestimmungen ab. Fehlerbalken beschreiben die Standardabweichung.

Tab. 11: Parameter der Langmuir-Isothermen der Cu-Sorption und –Desorption. Standardfehler ist in Klammern.

Biokohlen	Alle CuSO ₄ -Konzentrationen			Die ersten fünf CuSO ₄ -Konzentrationen		
	K _L	S _{max}	R ²	K _L	S _{max}	R ²
	l mg ⁻¹	mg kg ⁻¹		l mg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
Holzkohle	0,28 (0,08)	55,95 (4,30)	0,98***	1,98 (1,39)	21,09 (5,33)	0,96**
Kompostierte Holzkohle	1,07 (0,43)	212,93 (14,49)	0,98***	12,45 (7,53)	66,58 (14,41)	0,96*†
Vergasungskoks	0,87 (0,21)	628,85 (43,74)	0,99***	50,66 (43,53)	84,66 (30,98)	0,96‡
Kompostierter Vergasungskoks	3,21 (0,77)	974,99 (91,92)	0,99***	125,62 (125,02)	85,13 (35,43)	0,94‡
Flash-Pyrolyse Kohle	0,24 (0,10)	195,98 (25,10)	0,98***	5,12 (2,06)	47,17 (6,29)	0,98***

† Isothermenanpassung ohne 0,004 mM Cu-Testlösung (niedrigste Konzentration)

‡ Isothermenanpassung ohne 0,004 mM und 0,02 mM Cu-Testlösung (niedrigste Konzentrationen)

*** Regression-Modell ist signifikant auf dem 0.001 Wahrscheinlichkeitsniveau

** Regression-Modell ist signifikant auf dem 0.01 Wahrscheinlichkeitsniveau

* Regression-Modell ist signifikant auf dem 0.05 Wahrscheinlichkeitsniveau

Tab. 12: Index of irreversibility (Hysterese) der Biokohlen und deren kompostierte Varianten in Bezug zur Adsorption bei C_i . Standardabweichung in Klammern.

Biokohle		Desorption	Holzkohle	Kompostierte Holzkohle	Vergasungskoks	Kompostierter Vergasungskoks	Flash- Pyrolyse Kohle
Index of irreversibility (I_i)	Alle CuSO_4 - Konzentrationen	1. Schritt	0,22 (0,27)	0,48 (0,05)	0,90 (0,01)	0,92 (0,00)	0,64 (0,00)
		2. Schritt	0,04 (0,21)	0,22 (0,08)	0,83 (0,01)	0,91 (0,00)	0,52 (0,01)
		3. Schritt	-0,13 (0,19)	0,07 (0,09)	0,79 (0,01)	0,89 (0,00)	0,37 (0,01)
		Mittel [†]	-0,01 (0,14)	0,18 (0,10)	0,82 (0,00)	0,90 (0,00)	0,46 (0,02)
		$R^{2‡}$	0,94	0,88	0,83	0,96	0,87
	Die ersten fünf CuSO_4 - Konzentrationen	1. Schritt	0,88 (0,68)	0,66 (0,02)	0,92 (0,02)	0,99 (0,00)	0,69 (0,00)
		2. Schritt	0,19 (0,14)	0,64 (0,01)	0,94 (0,00)	0,99 (0,00)	0,60 (0,00)
		3. Schritt	0,10 (0,14)	0,59 (0,01)	0,93 (0,02)	0,99 (0,00)	0,55 (0,01)
		Mittel [†]	0,27 (0,09)	0,60 (0,00)	0,93 (0,00)	0,99 (0,00)	0,58 (0,01)
		$R^{2‡}$	0,54	0,99	0,96	0,97	0,95

[†] Anstieg für I_i -Berechnung von linearen Regression durch alle Datenpunkte (Adsorption und Desorptionsschritte)

[‡] Bestimmtheitsmaß der linearen Regression

3.3.3 Sorption und Freisetzung von Schwefel

An der Flash-Pyrolyse Kohle wurde kaum SO_4 sorbiert (Anhang: Abb. 3.3.3.I). Die Sorption von Sulfat an der Holzkohle und dem Vergasungskoks erhöhte sich stark in den beiden höchsten CuSO_4 -Konzentrationsstufen, wahrscheinlich als Folge der sinkenden pH-Werte, wie schon für die Sorption von Molybdat an Holzkohlen gezeigt wurde (Rondon *et al.* 1995). Daher werden im Folgenden die Ergebnisse der SO_4 -Adsorption nur für die niedrigsten fünf CuSO_4 -Konzentrationsstufen betrachtet (Abb. 8). An diese Daten wurden die Initial Mass Isotherme von Nodvin *et al.* (1986) und die modifizierte Langmuir-Isotherme von Siemens *et al.* (2004) angepasst. Es zeigt sich, dass die nicht kompostierte Holzkohle einen reaktiven Bodenvorrat (*RSP*) oder desorbierbaren (*C*) Vorrat von SO_4 -S von rund 3 mg kg^{-1} (Tab. 13) enthält, der nach der Kompostierung auf einen Werte nahe Null sinkt (Abb. 8, Tab. 13). Die Steigung *m* der Initial Mass Isotherme zeigt an, dass die Affinität von Holzkohle zu SO_4 durch die Kompostierung sinkt. Im Gegensatz dazu zeigt der K_L -Parameter der modifizierten Langmuir-Isotherme, dass die Affinität der Holzkohle für SO_4 bei niedrigen SO_4 -Konzentrationen als Folge der Kompostierung steigt, während sich die maximal adsorbierbare Menge an SO_4 verringert (Tab. 13).

Tab. 13: Parameter der Schwefel-Sorptionsisothermen für die fünf niedrigsten Konzentrationsstufen.. Standardfehler sind in Klammern.

			Holzkohle	Kompostierte Holzkohle
Langmuir parameter	K_L	$l\ mg^{-1}$	0,09 (0,27)	10,52 (6,14)
	S_{max}	$mg\ kg^{-1}$	68,76 (186,28)	0,93 (0,14)
	R^2		0,99**	0,96*
	C	$mg\ kg^{-1}$	3,02 (0,30)	0,24 (0,12)
Parameter der Initial Mass (IM) Isotherme	m		0,16 (0,01)	0,02 (0,01)
	b	$mg\ kg^{-1}$	-2,47 (0,12)	0,08 (0,13)
	RSP	$mg\ kg^{-1}$	2,94	-0,08
	R^2		0,99***	0,80*
	K_D	$l\ mg^{-1}$	0,19	0,03

K_D Verteilungskoeffizient berechnet aus Gl. 6

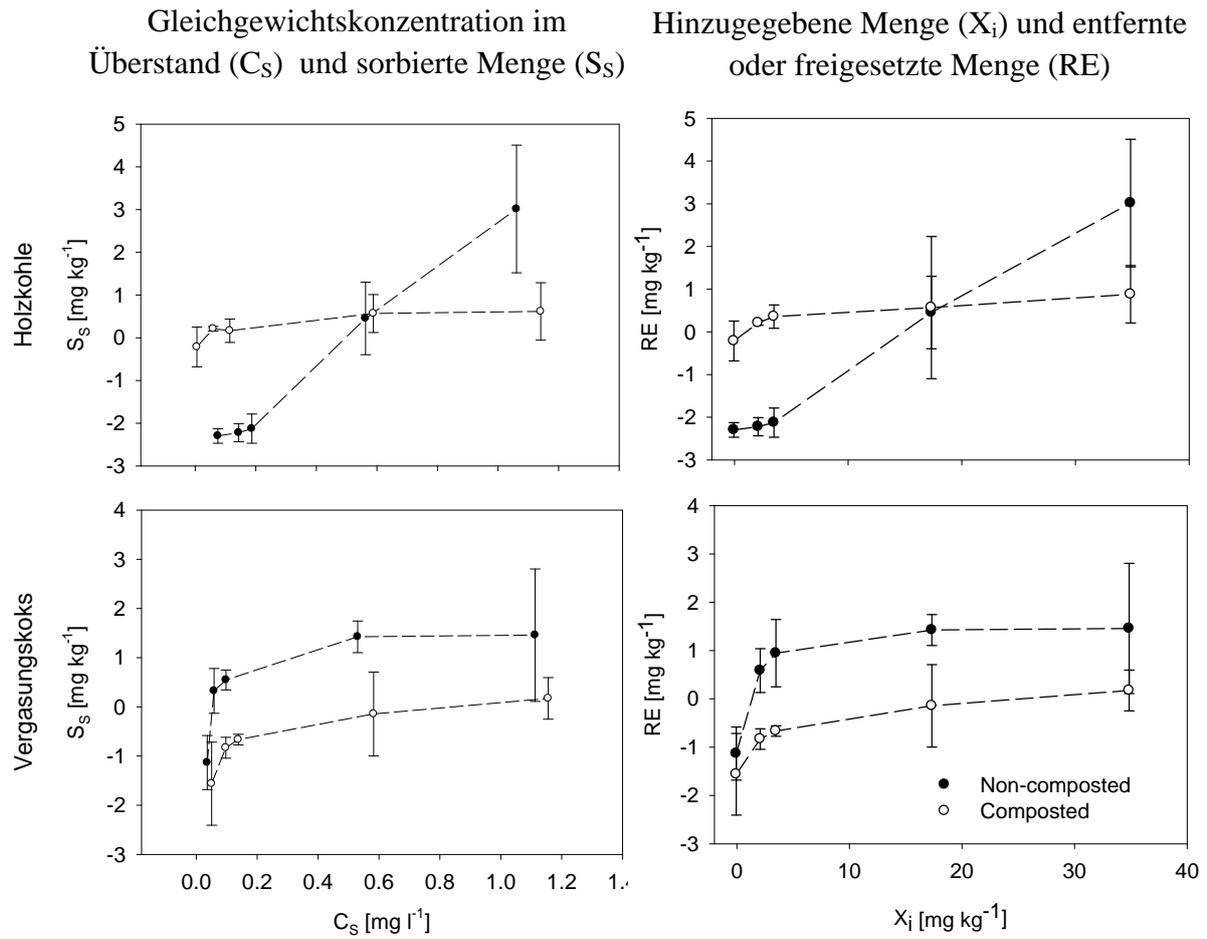


Abb. 8: Schwefelsorption der Biokohlen vor und nach der Kompostierung. Die Punkte sind das arithmetische Mittel aus Dreifachbestimmungen. Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Die Strichlinien sind optische Hilfen.

3.4 Diskussion

3.4.1 Kupfersorption an nicht kompostierten Biokohlen

Kupfer wurde mit einer wesentlich höheren Affinität und einer höheren Kapazität vom Vergasungskoks als von der Holzkohle oder der Flash-Pyrolyse Kohle sorbiert (Tab. 11), was wahrscheinlich eine Folge der höheren pH-Werte im Überstand war. Obwohl die Biokohlen auf pH 3 titriert wurden, um Asche zu entfernen und sie vor der Sorptionsstudie wieder auf pH 6 zurück titriert wurden, stellte sich im Überstand der Batches mit dem Vergasungskoks ein deutlich höherer pH-Wert ein als bei der Holzkohle und der Flash-Pyrolyse Kohle (Durchschnitt: $\Delta\text{pH } 6,9 \pm 0,0$). Der Grund war vermutlich die Lösung geringer Restmengen an schlecht zugänglichen Mineralphasen der Asche. Die mittleren pH-Werte in den Überständen der Holzkohle lagen bei $\Delta\text{pH } 6,0 \pm 0,2$ und für die Flash-Pyrolyse Kohle bei $\Delta\text{pH } 5,6 \pm 0,1$.

Trotz der niedrigeren mittleren pH-Werte in den Überständen adsorbierte die Flash-Pyrolyse Kohle größere Mengen Cu als die Holzkohle (Tab. 11). Verschiedene Mechanismen wurden beschrieben, um die Cu-Sorption an Biokohlen zu erklären: (i) elektrostatische Wechselwirkung mit negativ geladenen Oberflächen und funktionellen Gruppen (Kationenaustausch), (ii) Liganden-Komplexierung mit funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Biokohlen, (iii) π -d-Wechselwirkungen zwischen Metallen und den aromatischen C der Biokohlen und (iv) physikalische Sorption in Abhängigkeit von der Oberfläche und Porosität der Biokohlen (z.B. Biniak *et al.* 2001; Joseph *et al.* 2010; Uchimiya *et al.* 2010) und (v) das Ausfällen von Cu mit Anionen aus der Kohle zu schwerlöslichen Kupfersalzen.

Die Cu-Sorptionsisothermen in Abb. 7 zeigen jedoch keinen steilen Anstieg in der berechneten Menge an adsorbierten Cu bei hohen Lösungskonzentrationen, was ein Ausfällen in die Festphase sehr unwahrscheinlich erscheinen lässt (Bradl 2004). Auch Berechnungen chemischer Gleichgewichtskonzentrationen mit PHREEQC unter Verwendung von Gleichgewichtskonstanten aus der MINTEQ V4 Datenbank weisen nicht auf eine Übersättigung von kupferhaltigen Festphasen im Überstand der Batch-Experimente hin. Dieses Ergebnis wurde zusätzlich bestätigt, wenn wir die anfänglichen Konzentrationen von

Cu und SO₄ in den Batch-Lösungen und deren Sorption an Phenol- oder Carboxyl-Gruppen in dem chemischen Gleichgewichtsmodell berücksichtigten.

Die oben genannten Mechanismen können daher in "chemische" Interaktionen, gesteuert durch an der Oberfläche der Biokohlen befindliche funktionelle Gruppen und deren Aromatizität (Biniak *et al.* 2001; Sohi *et al.* 2010) und "physische" Interaktionen, die vor allem durch die Oberfläche und die Mikro-Porosität beeinflusst werden (Bird *et al.* 2008; Keiluweit *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010) unterteilt werden.

Angesichts der ähnlichen Kationenaustauschkapazität der Holzkohle und der Flash-Pyrolyse Kohle (Tab. 10; $p > 0,05$; PerANOVA) ist es unwahrscheinlich, dass weniger elektrostatische Wechselwirkungen zur stärkeren Sorption von Cu an der Flash-Pyrolyse Kohle führten, stattdessen deuten die signifikant größeren O-Gehalte der Flash-Pyrolyse Kohle (Tab. 10) darauf hin, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen Cu²⁺-Ionen und den O-haltigen, funktionellen Gruppen weitestgehend die Cu-Sorption bestimmt. Das würde auch die größere Hysterese der Sorption durch die Flash-Pyrolyse Kohle erklären (Tab. 12). Im Vergleich zur Holzkohle zeichnet sich die Flash-Pyrolyse Kohle durch größere H/C-Verhältnisse aus (Tab. 10), was einer deutlichen Beteiligung von π -d-Wechselwirkungen bei der Sorption von Metallen an hoch aromatischen Biokohlen widerspricht (Biniak *et al.* 1999; Biniak *et al.* 2001; Joseph *et al.* 2010). Die Flash-Pyrolyse Kohle hatte eine viel kleinere N₂ BET und CO₂ DR Oberfläche sowie Mikroporosität als die Holzkohle (Tab. 10), was darauf hindeutet, dass physikalische Wechselwirkungen wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung für Cu Sorption sind. Diese Interpretation entspricht der Interpretation der Sorption von Metallen von Biniak *et al.* (2001) und Uchimiya *et al.* (2011) für Biokohlen und Reed und Matsumoto (1993) für Aktivkohle.

3.4.2 Einfluss der Kompostierung auf die Cu- und SO₄-Sorption

Auch ein Vergleich der Cu-Sorption an nicht-kompostierten und kompostierten Biokohlen legt nahe, dass π -d-Wechselwirkungen wahrscheinlich keine große Bedeutung für die Cu-Sorption haben. Obwohl sich die H/C-Verhältnisse der Kohlen kaum ändern nimmt die Sorption von Cu stark zu (Tab. 10 und 11). Andererseits geht nach der Kompostierung die Erhöhung der Cu-Sorption mit einer signifikanten Erhöhung der KAK und den O-Gehalten der Kohlen einher, was für spezifische Wechselwirkungen bei der Cu-Sorption spricht.

Die erhöhten O-Gehalte und die gestiegene Kationenaustauschkapazität könnten die Folge einer biologisch beeinflussten Oxidation der Biokohlen-Oberflächen sein (Forbes *et al.* 2006; Kuzyakov *et al.* 2009; Zimmerman 2010) und/oder der Sorption von (gelöster) organischer Substanz während der Kompostierung (Liang *et al.* 2006; Nguyen *et al.* 2008; Joseph *et al.* 2010). Die geringe Änderung der BPCA-Muster (Benzolpolycarbonsäuren) der Biokohlen während der Kompostierung deutet darauf hin, dass die Erhöhung der KAK und der O-Gehalte der Biokohlen vor allem auf eine Sorption (gelöster) organischer Substanz aus dem Kompost zurückzuführen ist (Prost *et al.* in prep.). Dies legen auch die Messungen der N₂ BET- und der CO₂-DR-Oberflächen nahe, die auf eine Blockierung von Mikroporen durch adsorbierte organischer Substanz deuten (Tab. 9; Pignatello *et al.* 2006). Die adsorbierte organischen Substanzen senkt ihrerseits den Ladungsnullpunkt (Gillman 1985) und führt zu einer weiteren Verstärkung der Cu Bindung (Mason *et al.* 1999).

Die Adsorption von gelöster organischer Substanz aus dem Kompost mit deren hoher Funktionalität würde auch die Verringerung der Sorptionskapazität (S_{\max}) für SO₄ als Folge der Sorptionskonkurrenz zwischen Sulfat und gelöster organische Substanz erklären (Tab. 13; Kaiser & Zech 1998). Der Austausch von primär an nicht kompostierten Biokohlen sorbiertem SO₄ mit gelöster organischer Substanz im Zuge der Kompostierung erklärt auch die beobachtete Abnahme des leicht desorbierbaren SO₄, bzw. des reaktiven SO₄ Bodenvorrates nach der Kompostierung (RSP, Abb. 8, Tab. 13; Nodvin *et al.* 1986; Kaiser & Zech 1997; Kaiser & Zech 1998).

3.5 Empfehlungen für den Einsatz von Biokohle als Bodenverbesserer

Insbesondere die stärkere Cu Sorption an dem stärker alkalischen Vergasungskoks verdeutlicht eindrucksvoll den großen Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Cu (Bradl 2004). Bei der Anwendung von Biokohlen mit alkalischer Asche steigen die pH-Werte in den Böden (Joseph *et al.* 2010), was die Cu-Sorption verstärkt und die Konzentration gelösten Cu in der Bodenlösung verringert, ähnlich wie bei einer Kalkung. In Abhängigkeit von der Temperatur bei der Pyrolyse besitzen Biokohlen sehr unterschiedliche pH-Werte und Aschegehalte (Joseph *et al.* 2010; Keiluweit *et al.* 2010; Libra *et al.* 2010; Singh *et al.* 2010). Folglich werden Biokohlen sehr unterschiedliche Wirkungen auf die Schwermetall-Sorption in Böden haben. Allerdings kann die pH-Wirkung unterschiedlicher Biokohlen auf die Cu-Adsorption wahrscheinlich mit hinreichender Genauigkeit geschätzt werden, weil die pH-

Abhängigkeit der Cu-Adsorption sowie die Cu-Mobilität in Böden gut dokumentiert ist (z.B. Bradl 2004). Es ist aber wichtig zu bedenken, dass die mit den Biokohlen assoziierte Asche in Böden auf lange Sicht gelöst wird und der pH-Effekt der Biokohlen auf die Schwermetallsorption nur vorübergehend ist.

Es ist deshalb sinnvoll, die K_L und S_{max} von Mischungen aschefreier Biokohlen und Böden als eine lineare Kombination der einzelnen Sorptionsparameter von Böden und Biokohlen zu analysieren. McLaren und Crawford (1973) bestimmten K_L und S_{max} für 24 britische Böden mit pH-Werten zwischen 3,2 bis 7,1, einem Tongehalt zwischen 4% bis 60%, und organischen C-Gehalt von 0,4% bis 26%. Da McLaren und Crawford (1973) ihre Böden vor dem Cu-Adsorptions-Experiment ebenso wie wir mit einer verdünnten (0,05 M) Ca^{2+} -Lösung konditionierten, sollten ihre Ergebnisse gut vergleichbar mit den Ergebnissen unserer Biokohleversuche sein. Über alle Böden ergab die Studie von McLaren und Crawford (1973) eine durchschnittliche S_{max} von 1970 mg kg⁻¹ Boden (Median: 1830 mg kg⁻¹, Bereich: 340-5780 mg kg⁻¹, Standardabweichung: 1143 mg kg⁻¹). Ein Vergleich dieser Werte mit S_{max} -Werten von 56 mg kg⁻¹ für aschefreie, nicht kompostierte Holzkohle, 196 mg kg⁻¹ für nicht kompostierte Flash-Pyrolyse Kohle und 629 mg kg⁻¹ für nicht kompostierten Vergasungskoks (Tab. 11) zeigt, dass auch die Zugabe von ziemlich großen Mengen unserer Biokohlen kaum zu höheren Sorptionskapazitäten der meisten Böden West- und Mitteleuropas führen würde. Auch die Erhöhung der S_{max} der Biokohlen nach der Kompostierung würde daran kaum etwas ändern.

Relevanter als die S_{max} sind für geringe Cu-Konzentrationsstufen, die in der Regel in normalen Ackerböden angetroffen werden, die Affinitätsparameter K_L . McLaren und Crawford (1973) beschreiben eine mittleren K_L von 1,01 l mg⁻¹ für ihre Böden (Median: 0,96 l mg⁻¹, Bereich: 0,30-1,93 l mg⁻¹, Standardabweichung: 0,44 l mg⁻¹). Besonders die K_L -Werte (Tab. 11) der fünf niedrigsten Konzentrationsstufen unserer Experimente für kompostierte und nicht kompostierte Biokohlen (1,98 bis 50,66 l mg⁻¹) sind höher als alle Werte von McLaren und Crawford (1973). Der K_L -Wert von kompostierter Holzkohle ist etwa eine Größenordnung größer als die durchschnittlichen K_L -Werte von McLaren und Crawford (1973), der K_L -Wert des kompostierten Vergasungskoks übersteigt die durchschnittlichen K_L -Werte der Böden sogar um zwei Größenordnungen. Dies bedeutet, dass der Zusatz von 1-5% (Gewicht) des kompostierten Vergasungskoks auf Böden mit einem durchschnittlichen K_L -Wert von 1,01 l mg⁻¹ die Cu-Affinität (kombinierter K_L -Wert von Schwermetalladsorption

an den Böden und den zugegebenen Biokohlen) etwa um den Faktor 2-7 erhöht! Für kompostierte Holzkohle entspricht das einer Steigerung des K_L -Wertes um 13-59%. Es muss jedoch bemerkt werden, dass insbesondere die K_L -Werte der kompostierten Holzkohle und des Vergasungskokes mit großen Unsicherheiten behaftet sind, wenn nur die K_L -Werte der fünf niedrigsten Konzentrationen berücksichtigt werden. Wenn die K_L -Werte der Isothermen, die über alle sieben untersuchten Konzentrationsstufen berechnet wurden, herangezogen werden, dann übersteigt nur der K_L -Wert des kompostierten Vergasungskoks die von McLaren und Crawford (1973) beschriebenen der K_L -Werte um das 3,2-fache.

Bisher wurde in zwei früheren Studien die Wirkung von eingebrachter Biokohle auf die Cu-Sorption in Böden untersucht (Beesley *et al.* 2010; Uchimiya *et al.* 2011). Nach dem Einmischen von 30 Vol.-% Biokohle (aus Hartholz) in einen kontaminierten Boden eines Werksgeländes in Großbritannien beobachtete Beesley *et al.* (2010) einen 30-fachen Anstieg der Cu-Konzentrationen im Sickerwasser. Dies war wahrscheinlich eine Folge der Komplexierung von Cu^{2+} mit gelösten organischen Stoffen, die aus der Biokohle freigesetzt wurden und durch eine Erhöhung des pH-Wertes zusätzlich mobilisiert wurden. Uchimiya *et al.* (2011) fanden einen starken Anstieg der Cu-Sorption nach dem Einmischen von 20 Gew.-% einer aschefreien Biokohle (aus Pekannuss-Schalen) in zwei Böden, was eine hohe Cu-Sorptionsaffinität dieser Biokohlen vermuten lässt. Die große Wirkung der verkohlten Streu aus der Hühnermast auf die Cu-Sorption, die auch in ihrer Studie untersucht wurden, lässt sich auf die hohen Aschegehalte und pH-Werte zurückführen.

Die Sorptionsaffinität von S beider Biokohlen war gering, so dass nur kleine Effekte von Biokohle-Anwendungen auf die löslichen S-Konzentrationen in Böden zu erwarten sind. Dies stimmt mit Erkenntnissen von Uchimiya *et al.* (2010) überein, die nur geringfügige Änderungen der Mengen an gelöstem S in Böden nach dem Einmischung von 5-20% Biokohle aus Pekannuss-Schalen feststellten. Dahingegen beobachteten sie eine Zunahme von löslichem S nachdem sie Biokohle aus Hühnermist eingemischt hatten, was allerdings zum Teil ebenfalls auf einer Erhöhung der pH-Werte und der damit verbundenen Verringerung der S-Sorption beruhen könnte (Harward & Reisenauer 1966; Nodvin *et al.* 1986; Sokolova & Alekseeva 2008). Neben dem pH, können Sorptionskonkurrenzen mit DOM aus den Biokohlen die Löslichkeit von S im Boden erhöhen (Kaiser & Zech 1998; Sokolova & Alekseeva 2008).

3.6 Schlussfolgerung

Wir folgern, dass eine Kompostierung die Oberflächenreaktivität der Biokohlen verbessert. Aufgrund der Aufnahme von humifizierten organischer Substanzen aus dem Kompost wurde die Cu-Sorption erhöht. Vergasungskoks kann potenziell als Bodenhilfsstoff eingesetzt werden, um die Schwermetall-Auswaschung aus sauren Böden mit geringen Gehalten an organischer Substanz zu erhöhen und Cu in Böden zurückzuhalten. Kompostierte Holzkohle könnte potenziell die Cu-Versorgung von Pflanzen in Böden mit geringer C-Sorptionskapazität verbessern, weil sie Cu in reversibler, d.h. potentiell pflanzenverfügbarer Form speichert. Die Anwendung von Biokohlen in Böden hat aber kaum einen Einfluss auf die Retention von Sulfat. Komplizierend kommt hinzu, dass aufgrund der hohen Aschegehalte die pH-Werte in Böden ansteigen, wodurch Schwermetalle zusätzlich (aufgrund der Aschelösung jedoch nur temporär) gebunden werden. Ein Vergleich der Sorptionskapazitäten nicht kompostierter und kompostierter Biokohlen mit Sorptionskapazitäten der meisten Böden gemäßigter Breiten zeigt, dass auch die Zugabe von ziemlich großen Mengen unserer Biokohlen kaum zu höheren Sorptionskapazitäten führen würde. Dies haben wir aber im Feldversuch abschließend getestet (s. Kap 4).

4 Wirkung der Biokohlen auf die Bodeneigenschaften und pflanzliche Biomasse

4.1 Einführung

In vielen Studien wird der Einsatz von Biokohlen zur Bodenverbesserung mit den Zielen untersucht: a) als Bodenverbesserer die Biomasseproduktion zu steigern und b) Kohlenstoff im Boden zu speichern. Dies ist v.a. auch vor dem Hintergrund wichtig, da mit dem prognostizierten Bevölkerungswachstum bis zum Jahr 2050 die Nachfrage nach Nahrungsmitteln um bis zu 70 bis 100% zunehmen wird (The World Bank 2007; Godfray *et al.* 2010). Es gibt viele Beispiele, dass Biokohle Ernteerträge verbessert, besonders wenn diese in ertragsarme Böden und/oder degradierte Böden eingebracht wurde (Sohi *et al.* 2010; Verheijen *et al.* 2010). Jedoch sind positive Effekte nicht garantiert (Libra *et al.* 2010; Vaccari *et al.* 2011). Daher ist es bisher schwierig, Verallgemeinerungen bezüglich der Anwendung von Biokohle zur Ertragssteigerung zu treffen.

Die bisherigen Studien zu diesem Thema verwendeten unterschiedliche Mengen an eingebrachter Biokohle (0,5 bis 300 t ha⁻¹) und dauerten i.d.R. weniger als zwei Jahre (Sohi *et al.* 2010; Verheijen *et al.* 2010; Jeffery *et al.* 2011). Darüber hinaus können die Ergebnisse dieser Studien durch Asche, die mit der Biokohle assoziiert ist, beeinflusst sein (Glaser *et al.* 2002; Sohi *et al.* 2010). In der Regel steigt der Aschegehalt mit steigender Pyrolysetemperatur und sind in Biokohlen aus Dung höher als in Biokohlen aus Holz (Singh *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010). Die Asche hat einen „liming-effect“ und beeinflusst dadurch den pH-Wert und die Nährstoffgleichgewichte (Demeyer *et al.* 2001; Atkinson *et al.* 2010; Joseph *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010). Es wird aber angenommen, dass auch die Biokohlen selbst das Pflanzenwachstum beeinflussen, es gibt jedoch immer noch Unsicherheiten bezüglich der komplexen Wechselwirkungen zwischen Boden, Biokohlen und Pflanzen (Libra *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010). Zudem sind nicht immer positive Effekte von Biokohlen auf das Pflanzenwachstum garantiert (z.B. Asai *et al.* 2009; Deenik *et al.* 2009; Gaskin *et al.* 2010; Jeffery *et al.* 2011), wie unsere Keimungsversuche (vgl. Tab. 8) eindrucksvoll zeigen.

Neben der potentiellen Erhöhung der Bodenfruchtbarkeit bietet die Applikation von Biokohlen auf Böden die Möglichkeit, CO₂ aus der Atmosphäre in Böden zu speichern und damit dem Klimawandel entgegen zu wirken (Lehmann *et al.* 2006; Ogawa *et al.* 2006; Sohi *et al.* 2010; Woolf *et al.* 2010). Bisherige Berechnungen des C-Sequestrationspotentials von

Biokohlen (Glaser *et al.* 2002; Woolf *et al.* 2010) beruhen vorwiegend auf Laborversuchen mit frischen Biokohlen oder *in situ* aus Zeitreihenversuchen (e.g., Nguyen *et al.* 2008; Kuzyakov *et al.* 2009; Cross & Sohi 2011; Zimmerman *et al.* 2011). Rodionov *et al.* (2010) und Vasilyeva *et al.* (2011) nutzten die BPCA-Methode, um Mengen und Qualität von primär vorhandenem pyrogenem Kohlenstoff in Schwarzerden abzuschätzen. Doch es ist nicht vollständig aufgeklärt, wie stabil frische Biokohlen in Böden sind (Forbes *et al.* 2006; Atkinson *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010). Aufgrund der in Kap. 2 beschriebenen physikalischen und chemischen Vielfalt von Biokohlen und den hier aufgezeigten Wissenslücken sollten sich solche Untersuchungen über längere Zeiträume erstrecken, bevor deren Nutzung zur Speicherung von CO₂ in Böden forciert wird (Ogawa *et al.* 2006; Sohi *et al.* 2010; Verheijen *et al.* 2010).

In dieser Studie haben wir Biokohlen in zwei verschiedene Böden (sandig, lehmig) eingebracht und über 3 Jahre lang Pflanzenwachstum und Veränderungen der Biokohlen untersucht. Dies erlaubte, die C-Sequestrierung der Biokohlen *in-situ* zu untersuchen und sie möglichen Effekten auf das Pflanzenwachstum gegenüber zu stellen.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Boden und Biokohle

Die Versuchsböden für den Freilandversuch stammten aus der Umgebung von Bonn und Issum. Dabei handelt es sich um einen Sandboden aus Uedorf bei Bonn (Haplic Fluvisol nach *WRB-Klassifikation*) und einen Lössboden aus Groß-Holthuysen bei Issum (Gleyic Luvisol nach *WRB-Klassifikation*). Auf dem Lössboden wird zudem seit mehr als 30 Jahren kontinuierlich Mais angebaut, was eine Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der organischen Bodensubstanz zur Folge hat und eine Differenzierung von Kohlenstoff aus der pedogenen, organischen Bodensubstanz gegenüber dem der Biokohle aus C3-Pflanzen erlaubt. Von jedem Boden wurden ausreichende Mengen Oberboden entnommen und auf 2,0 mm gesiebt. Eigenschaften der beiden Böden sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tab. 14: Nutzung und Eigenschaften der beiden Versuchsböden aus Uedorf und Groß-Holthuysen, Mittelwerte (Standardabweichung)

Merkmal		Haplic Fluvisol	Gleyic Luvisol
Nutzung		Stilllegung	langjährig Mais
C_t	$g\ kg^{-1}_{Boden}$	7,3 (0,1)	12,0 (0,1)
N_t		0,6 (0,0)	0,9 (0,0)
BPCA-C	$g\ kg^{-1}_{OC}$	44,7 (0,1)	52,7 (2,8)
$d^{13}C$	‰	-25,7 (0,0)	-22,6 (2,0)
$CaCO_3$		<0,2	<0,2
Sand	%	77,0 (1,8)	20,7 (0,4)
Schluff		8,8 (0,3)	73,6 (0,1)
Ton		14,2 (2,1)	5,8 (0,3)
pH		6,1 (0,0)	6,4 (0,1)
WK_{max}	$g\ 100g^{-1}_{Boden}$	33,7 (0,7)	49,1 (1,4)
KAK_{pot}	$mmol_c\ kg^{-1}$	61,7 (1,0)	104,6 (0,6)
KAK_{eff}		45,3 (2,0)	80,0 (0,2)
$NO_3-N_{CaCl_2}$	$mg\ kg^{-1}$	2,4 (0,7)	61,1 (5,4)
P_{CAL}		233,8 (0,5)	147,4 (6,2)
P_t		1224,1 (82,0)	797,7 (72,1)
K_{CAL}		104,2 (0,9)	177,2 (0,3)
K_t		1388,0 (243,5)	839,5 (66,5)
Mg_{CaCl_2}		41,4 (1,3)	69,5 (0,6)
Mg_t		1297,9 (20,6)	1715,1 (233,8)
Cd		0,39 (0,02)	0,25 (0,01)
Cr		30,7 (0,3)	30,5 (2,8)
Cu		13,7 (0,1)	2,7 (0,8)
Ni		1,7 (0,5)	8,6 (2,7)
Pb		23,9 (0,3)	21,4 (0,4)
Zn		56,9 (1,0)	36,5 (10,1)

4.2.2 Aufbau des Feldversuches

Zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Biokohle und Bodenmatrix wurde ein Freilandversuch (Mesoskalenversuch) aufgebaut. In diesem Versuch wurden Mischungen des sandigen sowie des schluffigen Versuchsböden (Tab. 14) mit 1,5 Gew.-% Biokohle in Töpfe eingebracht und über einen Zeitraum von drei Jahren beprobt. Da die Töpfe im Boden eingelassen waren, ermöglichte dieser Aufbau eine natürliche Bodentemperaturverteilung in den lateral abgeschlossenen, aber nach unten offenen Gefäßen (Abb. 9).

Die Anlage wurde im Frühjahr 2008 installiert (Abb. 10). Dazu wurde mit einem Radlader eine Grube von 7 m x 6 m x 0,4 m ausgehoben. In diese flache Grube wurde eine 10 cm mächtige untere Drainageschicht aus Kies der Körnung 8 bis 16 mm eingefüllt. Über diese wurde ein Glasfaser-Armierungsgewebe (Quick Mix GWS Lobathern) der Maschenweite 40 x 40 mm gelegt, um in den folgenden Arbeitsschritten eine bessere Verteilung des aufliegenden Gewichtes zu gewährleisten. Über diese Schicht wurde eine feinkörnigere Drainageschicht aus Sand der Körnung 0,063 bis 2,0 mm geschüttet und mit einem Geotextil der Maschenweite 20 x 20 mm (Fortrac®, Typ 35/20-20) und einer Gaze der Maschenweite 1,5 x 1,5 mm (handelsübliches Gardinengewebe aus 100 % Polyester), zur Vermeidung von Materialverlust der Boden-Biokohle-Mischungen in die unterliegenden Schichten während der Installation, gelegt. Der Sand diente nicht nur der Drainage, sondern sollte drüber hinaus durch die Porendiskontinuität zwischen Boden-Biokohle-Mischungen und Sandschicht eine ausreichende Wasserversorgung in den Töpfen gewährleisten. Die 25 cm hohen Töpfe sind aus 1 m langen PVC-Rohren (PVC-U KG Rohr SN 4 DN 250) mit einem Innendurchmesser von 20 cm geschnitten worden.

Die Freiräume zwischen den Töpfen wurden mit Bodenaushub verfüllt wobei die Töpfe vertikal ausgerichtet wurden. Anschließend wurden die Boden-Biokohle-Mischungen in die Töpfe gefüllt und Maiskörner (drei Pflanzen pro Topf) gesät.

Mais wurde als Testpflanze gewählt, um zwischen dem Kohlenstoff aus der organischen Substanz dieser C4-Pflanzen von dem aus den Biokohlen aus C3-Pflanzen unterscheiden zu können. Zum anderen bietet Mais ein grobes Wurzelsystem, das sich für Untersuchungen der Rhizosphäre einfach entnehmen lässt. Im ersten Jahr des Freilandversuches wurde die Maissorte der Inzuchtlinie EFOP: EE-06S-5-0002 (Limagrain GmbH) und in den folgenden

Jahren der Inzuchtlinie IFX31 (Limagrain GmbH) angepflanzt. Diese Sorten wurden herangezogen, weil sie sehr kleinwüchsig sind. Zusammen mit der Bewässerung brachten wir handelsüblichen Flüssigdünger (N: P: K-Verhältnis von 1:0.3:0.7) aus (Tabelle 1: Anhang Daten CD). Klimadaten wie die mittlere Lufttemperatur, die Niederschläge und die Sonneneinstrahlung wurden dokumentiert und sind in Tabelle 1 (Anhang: Daten CD) zusammengestellt.

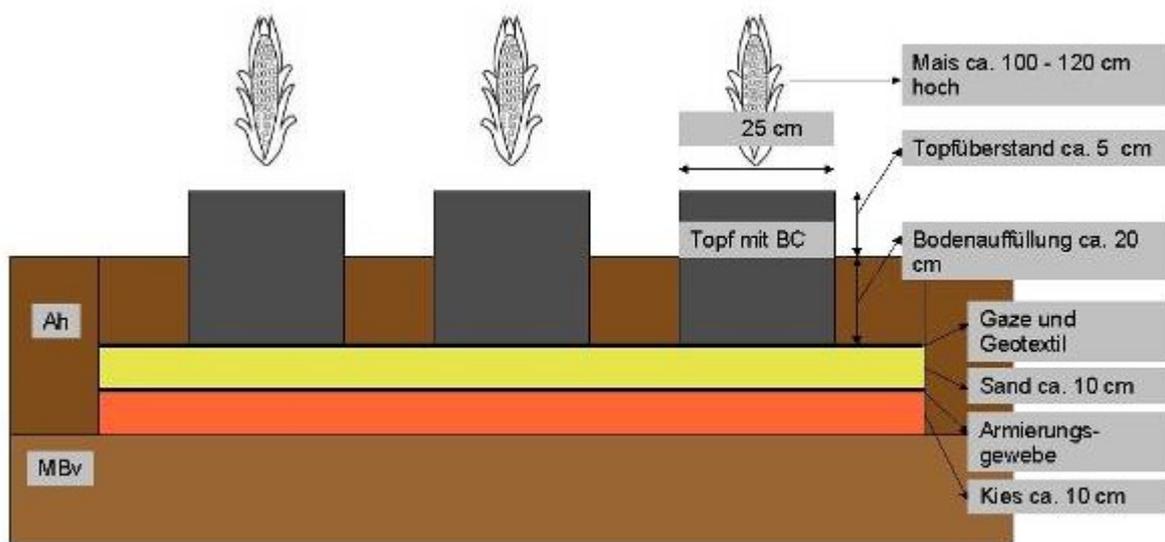


Abb. 9: Schematischer Querschnitt der Anlage des Freilandversuches



Abb. 10: Installation der Freilandanlage (von links nach rechts): Kiesbett mit Sandauflage und Geotextil, Gaze und Töpfe, Auffüllung mit Boden

Die Anlage wurde zur Gewährleistung einer optimierten statistischen Auswertung der Daten als Blockversuch angelegt (Abb. 11). Drei Bedingungen sollten dabei Berücksichtigung finden: (i) fünf Probenahmeterminen (Tab. 15) über einen Zeitraum von drei Jahren (2 x

Frühjahr und 3x im Herbst), (ii) drei reale Wiederholungen einer jeden Behandlung bei jeder Probenahme und (iii) neun unterschiedliche Behandlungen. Dazu wurden 15 Kleinblöcke aus jeweils neun Behandlungen, die intern vollständig randomisiert sind, angelegt. Die neun Behandlungen sind Mischungen aus den Versuchsböden mit 1,5 Gewichtsprozent Biokohle. Folgende Behandlungen sind im Feldversuch angelegt:

1. SS blind: Sand ohne BC
2. SS HK: Sand mit Holzkohle
3. SS PK: Sand mit Flash-Pyrolyse Kohle
4. SS VK: Sand mit Vergasungskoks
5. UU blind: Schluff ohne BC
6. UU HK: Schluff mit Holzkohle
7. UU PK: Schluff mit Flash-Pyrolyse Kohle
8. UU VK: Schluff mit Vergasungskoks
9. UU gVK: Schluff mit gewaschenem (H₂O) Vergasungskoks

Daraus wurden per Zufall drei Gruppen gebildet, die zu Großblöcken zusammengefasst wurden. Die drei Großblöcke stehen für die drei realen Wiederholungen und gewährleisten durch ihren Aufbau (Annahme eines „Großtopfes“) Zeitreihenanalysen innerhalb der Großblöcke. Innerhalb der Großblöcke sind Kleinblöcke für die Probenahmetermine (Tab. 15) zufällig verteilt.

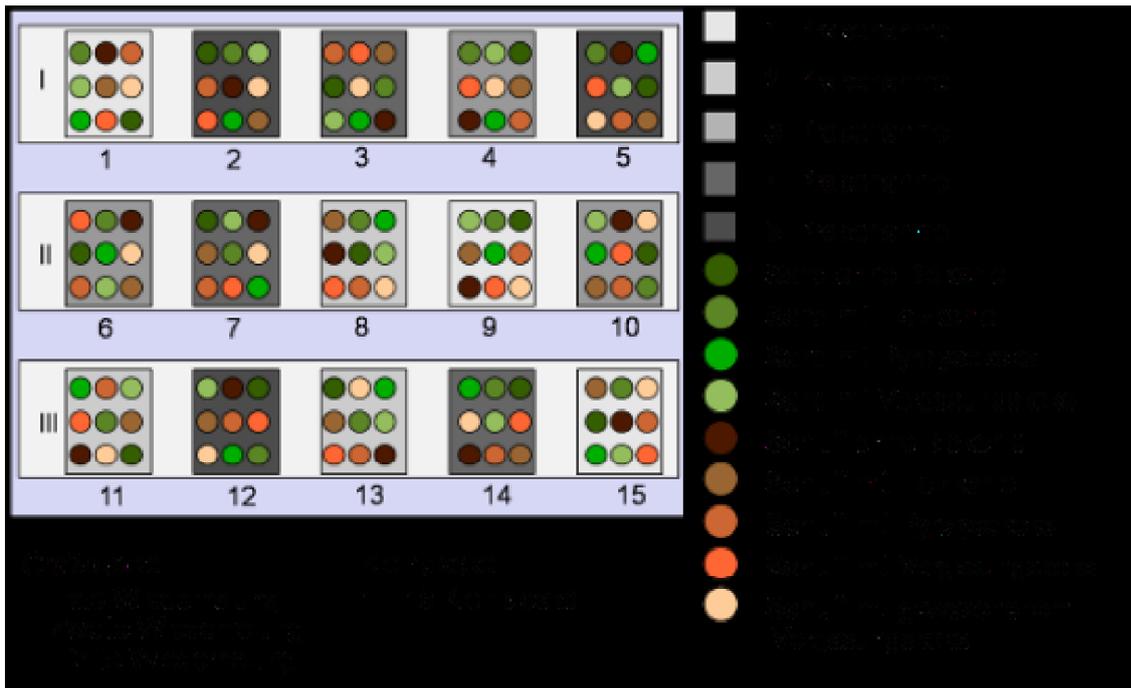


Abb. 11: Skizze des vollständig randomisierten Blockversuches

Eine weitere Behandlung von Schluff mit 10 Gewichtsprozent Holzkohle wurden ebenfalls angelegt, jedoch nur in dreifacher Wiederholung.

4.2.3 Methoden

1. Probenahme

Der Mais wurde am Ende einer jeden Vegetationsperiode geerntet. Die Ernte erfolgte mit einer Gartenschere, die ca. 1 cm über der Bodenoberfläche angesetzt wurde. Die Maispflanzen wurden in Papiertüten bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hinterher wurden die Biomasseproben gewogen, wobei ab Herbst 2009 zusätzlich die Gewichte der Blätter, Stengel und Körner getrennt ausgewogen wurden. Mit einer Kugelmühle aus rostfreiem Stahl wurden Blattproben für weitere Analysen fein gemahlen. Anschließend wurden die Pflanzenproben zur Lagerung in Rollrandgläser umgefüllt, luftdicht verschlossen und dunkel gelagert.

Bodenproben wurden in jedem Frühjahr und Herbst genommen (Tab. 15). Die ersten Proben wurden unmittelbar beim Aufbau der Anlage aus jeder frisch gemischten Boden-Biokohle-Mischungen entnommen. Die ersten Boden- und Pflanzenproben aus dem Mesokosmenversuch wurden im Herbst 2008 genommen. Die Probenahme der Bodenproben

erfolgte nach einem definierten Schema: Zu Beginn wurden mit einem Stahlspachtel ungestörte Proben aus den oberen 10 cm für die Untersuchung der Aggregatstabilität entnommen, die bei 40°C getrocknet wurden. Danach wurden kleinere Probenmengen von jeweils ca. 200 g für mikrobiologische und bildgebende Untersuchungen für die Lagerung bei -20°C sowie der Trocknung bei 40°C genommen. Dann wurden die Wurzelstöcke vorsichtig aus dem Boden gezogen und in PE-Tüten verpackt und bei -20°C bis zur Gefriertrocknung gelagert. Zum Schluss wurden ca. 4 kg gestörter Boden in mit Alufolie ausgekleidete Pappboxen gefüllt, die ebenfalls bei 40°C getrocknet und anschließend auf 2 mm gesiebt wurden.

Tab. 15: Termine und Art der Probenahme

Zeitraum	Tage im Feld	Boden	Pflanze
Juni 2008	0	x	-
Oktober 2008	123	x	x
April 2009	294	x	-
September 2009	455	x	x
Frühjahr 2010	688	x	-
Herbst 2010	826	x	x

x: Probenahme ist erfolgt, -: keine Probenahme

Einige Methoden zur Charakterisierung der Boden- und Pflanzenproben wurden auch bei den Untersuchungen der Biokohlen genutzt. Diese Methoden werden in Tabelle 16 dargestellt und Anpassungen der Methoden werden vermerkt.

Tab. 16: Methoden für die Untersuchung von Bodenproben, die in Kapitel 2.2 erläutert sind

Merkmal	Bemerkung	
pH-Wert	Kapitel 2.2.3	Einwaage jeweils 3 Mal 5,0 g
elektrische Leitfähigkeit	Kapitel 2.2.3	
maximale Wasserkapazität	Kapitel 2.2.3	
Elementare Zusammensetzung (CN)	Kapitel 2.2.3	auch für Pflanzenproben
BPCA-Analyse	Kapitel 2.2.3	
Rock-Eval Analyse	Kapitel 2.2.3	
potentielle Kationenaustauschkapazität	Kapitel 2.2.3	Einwaage jeweils 2 Mal 5,0 g
effektive Kationenaustauschkapazität	Kapitel 2.2.3	Einwaage jeweils 2 Mal 5,0 g
Nährstoffe	Kapitel 2.2.3	

2. Bestimmung des Kohlenstoffs aus der Biokohle mittels stabiler Isotope

Der Anteil des aus der Biokohle stammenden Kohlenstoffs kann im Boden mittels der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse verfolgt werden. Daher wurden von den Böden mit der Elementaranalyse-Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (EA-IRMS, Thermo Flash EA 1112 Series & Thermo DeltaVA Advantage Isotope Ratio MS) die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse bestimmt. Die C-Fraktion des Kohlenstoffs aus den Biokohlen wurde nach Fry (2006) berechnet.

3. Weitere physikalische Methoden

Die Aggregatbildung wurde an ungestörten Bodenproben untersucht. Diese wurden dazu auf eine maximale Aggregatgrößen von 8,0 mm gebrochen und in einem standardisiertem Nasssiebverfahren in die Aggregatfraktionen 8,0 bis 2,8 mm, 2,8 bis 2,0 mm, 2,0 bis 0,5 mm, 0,500 bis 0,250 mm, 0,250 bis 0,053 mm und < 0,053 mm fraktioniert. Für die Aggregatfraktionen > 0,053 mm wurde anschließend eine Sandkorrektur vorgenommen. Kemper und Rosenau (1986) und Six *et al.* (1998) haben diese Methode ausführlich beschrieben. Die daraus ableitbare Bodenstabilität wurde nach van Bavel (1949) und Marquez *et al.* (2004) mit dem Mean Weight Diameter berechnet.

4. Pflanzeigenschaften

Nach der Ernte wurden die Trockengewichte der Gesamtpflanze, der Blätter, der Stengel und der Körner ermittelt. Die Wurzelmasse wurde ebenfalls erfasst. Für die Bestimmung der spezifischen Blattfläche wurden jeweils drei Blätter homologer Position von jeder Pflanze genommen, gescannt und anschließend bei 60°C getrocknet. Aus der Trockenmasse und der mit dem Programm Leaf Area Measurement – LeafA ermittelten Blattfläche wurden die spezifischen Blattflächen berechnet. Mit der Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse dieser Blätter kann abiotischer Stress (Wasserstress) der Pflanzen quantifiziert werden (Dawson *et al.* 2002; Dercon *et al.* 2006; Fry 2006). Daher wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse mit der IRMS (Kapitel 2.2.3) bestimmt. Auch die Nährstoffgehalte an K, Ca, Mg und P aus diesen Blättern wurde bestimmt. Dazu mussten die Blätter zunächst verascht werden. Zur Veraschung wurde jeweils ca. 1 g gemahlene Pflanzensubstanz im Porzellantiegel bei 550°C im Muffelofen über 4

Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Asche mit HCl (konz. HCL 1:1 verdünnt) versetzt und auf einer Heizplatte aufgeköcht. Nach erneutem Abkühlen wurde der Tiegelinhalt in 100 ml Messkolben abfiltriert, dabei mit heißem demineralisiertem H₂O nachgewaschen und anschließend mit demineralisiertem H₂O bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Elemente Ca, Mg und P wurden mittels Optischer ICP-Emissionsspektrometrie (ICP-OES, ISA-Jobin Yvon 70 Plus) und K mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS, A Analyst 300 Perkin Elmer) bestimmt.

4.2.4 Statistische Auswertung

Zur Untersuchung der Effekte (i) der Böden (Sand und Schluff) und der Biokohlearten (Holzkohle, Vergasungskoks, Flash-Pyrolyse Kohle), (ii) der Vorbehandlung der Biokohle (mit und ohne vorheriger Entsalzung mit Wasser) und (iii) der Nutzung verschiedener Biokohlemengen (0, 15, 100 g kg⁻¹) wurden neun separate nicht-parametrische MANCOVAs (Anderson 2001) durchgeführt. Diese Analysen wurden mit dem Programm PerMANOVA (Anderson 2001) ausgeführt.

Der Datensatz mit den bodenkundlichen Merkmalen enthielt als Variablen die effektive Kationenaustauschkapazität, den pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, die Nährstoffgehalte (NO₃-N, P, K, Mg), die Gehalte an C und N, und die maximale Wasserhaltekapazität. Der Pflanzendatensatz enthielt als Variablen die Masse der geernteten, trockenen, oberirdischen Biomasse, der Trockenmasse des Kornertrags, der Ernte-Indizes, das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis, die Gehalte von C, N, Ca, K, Mg, P sowie das C/N- Verhältnis zusammen. Für die Jahre 2009 und 2010 sind die Ertragsdaten und Nährstoffgehalte um folgende Parameter ergänzt worden: spezifischer Blattflächenindex, Blattflächenverhältnis, Massenverhältnisse der gesamten Pflanzenmasse zu den Massen der Blätter, der Stängel, der Maiskörner (Frucht), der Wurzeln und das Baldachin-N. *A posteriori* Paarvergleiche wurden Bonferroni korrigiert. Die Daten wurden vor der statistischen Untersuchung in Relativwerte umgeformt ((Biokohle-Behandlung — Kontrolle)/Kontrolle x 100).

Die erste zu prüfende Hypothese war, ob die oben beschriebenen Eigenschaften für die einzelnen Beprobungszeitpunkte durch die Böden und die hinzugefügten Biokohlearten (15 g kg⁻¹) beeinflusst wurden. Dies wurde mittels zwei-faktorieller MANCOVA (Zeit als Co-Variable) untersucht.

Die zweite zu testende Hypothese, zielte auf den Effekt einer Entsalzung des Vergasungskoks mit Wasser auf die oben beschriebenen Eigenschaften bei einer Applikationsmenge von 15 g kg^{-1} . Dies wurde mit einer ein-faktoriellen MANCOVA (Zeit als Co-Variable) umgesetzt.

Die dritte zu prüfende Hypothese testete den Einfluss der unterschiedlichen Mengen eingebrachter Holzkohle auf die oben beschriebenen Merkmale. Dies wurde mit einer ein-faktoriellen MANCOVA (Zeit als Co-Variable) ausgeführt.

Zur Bewertung der Unterschiede der Bodeneigenschaften und Pflanzeigenschaften zwischen den verschiedenen Behandlungen mit 0 und $15 \text{ g Biokohle kg}^{-1}$ Boden (Holzkohle, Flash-Pyrolyse Kohle, Vergasungskoks) in Böden (Sand und Schluff) als auch deren zeitlichen Variabilität wurden nicht-parametrische MANOVAs ausgeführt (Anderson 2001). Dazu wurden die Daten der Versuche mit $15 \text{ g Biokohle kg}^{-1}$ und der Kontrollen ohne Biokohlen aus dem gesamten Versuchszeitraum genutzt, wobei mit euklidischen Distanzen und 4999 Permutationen gearbeitet wurde.

Einzelnen wurden zusätzlich Effekte auf folgende Bodeneigenschaften getestet: der BPCA-C Gehalt, die Gehalte an totalem C und N, die Gehalte und Verhältnisse an verfügbaren Nährstoffen ($\text{NO}_3\text{-N}$, P, K, Mg), der Kationenaustauschkapazität, der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, der Mean Weight Diameter und das maximale Wasserhaltevermögen. Von den Pflanzendaten wurden die Nährstoffverhältnisse statistisch untersucht. Alle Daten sind vor den statistischen Analysen in Delta-Werte umgeformt worden (Differenz = Biokohle-Behandlung — Kontrolle).

Die Beurteilung der BPCA-Muster für deren Nutzen als Biokohle-Biomarker wurde wie folgt umgesetzt: Die Vergleiche der BPCA-Muster der Böden mit Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle aus jeder Probenahme wurden mit drei Kruskal-Wallis one-way Analyse ausgeführt. Vergleiche zwischen zwei Gruppen (Biokohle um mittlere BPCA-Muster der Biokohle-Boden-Mischungen) wurden unter Verwendung des Mann-Whitney-U-Tests bestimmt. Beide Analysen wurden in STATISTICA Version 8 (StatSoft GmbH, Hamburg, Deutschland) durchgeführt.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Einfluss der Biokohlen auf Bodeneigenschaften

Das Einmischen unterschiedlicher Biokohlen (Holzkohle, Vergasungskoks, Flash-Pyrolyse Kohle) und unterschiedlicher Mengen Holzkohle beeinflusste die Gesamtheit der hier untersuchten Bodeneigenschaften signifikant (Tab. 17). Jedoch zeigte sich bei der Betrachtung einzelner Bodeneigenschaften, dass die Zugaben von 15 g Biokohle kg^{-1} Boden ausschließlich chemische Bodeneigenschaften beeinflussten. Durch die Einmischung von 100 g Holzkohle kg^{-1} Boden wurden neben den chemischen Bodeneigenschaften zusätzlich die maximale Wasserhaltekapazität signifikant erhöht (s.u.). Offenbar reagieren die bodenchemischen Parameter also sensitiver auf Biokohle-Einträge als die physikalischen.

Unter den beobachteten chemischen Parametern veränderte die Zugabe von 15 g Biokohle pro kg^{-1} Boden insbesondere die pH-Werte und die effektive Kationenaustauschkapazität signifikant in beiden Böden ($P < 0,05$). Der gewaschene und ungewaschene Vergasungskoks erhöhten die pH-Werte in beiden Böden (Abb. 12 und 13; Tab. 19), wohingegen die Flash-Pyrolyse Kohle die pH-Werte im Schluff senkte (Abb. 13). Die Holzkohle vermochte nur bei einer Applikationsmenge von 100 g Biokohle kg^{-1} Boden die pH-Werte im Schluff zu erhöhen (Tab. 19). Die effektive Kationenaustauschkapazität veränderte sich in beiden Böden nur nach der Zugabe des ungewaschenen Vergasungskokses (Tab. 17). Aufmerksam beobachtet werden sollten die pH-senkenden Eigenschaften von Biokohlen aus der Flash-Pyrolyse und die rasche Erhöhung des pH und der effektiven KAK unmittelbar nach der Einmischung geringer Mengen an aschereicher Biokohle. Die in den Biokohlen enthaltenen Aschen scheinen demnach für die rasche Reaktion der chemischen Bodenparameter verantwortlich zu sein.

Die Nutzung der aschehaltiger Biokohlen, wie Vergasungskoks und Holzkohle, führte des Weiteren zu signifikanten Veränderungen ($P < 0,05$) der Gehalte an verfügbaren Nährstoffen (K, Mg, P) in den Böden. Der Vergasungskoks erhöhte die Gehalte an K, Mg und P in beiden Böden (Abb. 12 und 13) und der gewaschene Vergasungskoks erhöhte die Gehalte an verfügbarem P und Mg im Schluff (Tab. 19). Mit der Zugabe steigender Mengen Holzkohle (0, 15 und 100 g Biokohle kg^{-1} Boden) erhöhten sich dagegen nur die Gehalte an verfügbarem K in beiden Böden (Abb. 12 und 13, Tab. 19). Demgegenüber führte das Einmischen von 100

g Holzkohle kg^{-1} Boden zu verringerten Gehalten an verfügbarem Mg im Schluff (Tab. 19). Die Anreicherung von K und die Abnahme an Mg führten zu signifikant veränderten K/Mg-Verhältnissen (Abb. 17, Anhang: Tab. 4.3.1.I). Anders als die Holzkohle und der Vergasungskoks hatte die Nutzung der Flash-Pyrolyse Kohle keinen signifikanten Effekt auf die Verfügbarkeit von K, Mg und P in den Versuchsböden (Abb. 12 und 13). Im Gegensatz zu den Gehalten an K, Mg und P sind die Gehalte an $\text{NO}_3\text{-N}$ im Vergleich zu den $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalten in Kontrollen nicht signifikant verändert worden (Abb. 12 und 13, Tab. 19). Es zeigt sich also, dass vorrangig Biokohlen mit frei verfügbarer Asche den Böden Nährstoffe (K, Mg, P) in unterschiedlichen Mengen und Verhältnissen zuführen, aber die Gehalte an verfügbarem N nicht erhöhen.

Auf die bisher beschriebenen Bodeneigenschaften hatten nur einzelne Biokohlen oder verschiedenen Applikationsmengen einen signifikanten Einfluss. Demgegenüber erhöhten sich in allen Versuchen durch die Applikation von Biokohlen die Gehalte an Gesamt-N, Gesamt-C und BPCA-gebundenen C signifikant ($P < 0,05$; Tab. 18 und 19). Zudem erhöhten sich mit steigenden Mengen zugegebener Holzkohle die Gehalte an Gesamt-N, Gesamt-C und BPCA-gebundenen C im Schluff (Tab. 18 und 19). Es bestätigt sich, dass das Einmischen von Biokohlen in jedem Fall zu ansteigenden Gehalten an C und N in Böden führt, die sich infolge der Versuchsdauer auch nicht rasch wieder erniedrigten.

Wenn die Biokohle selber sich im Boden nicht rasch verändert, sind langfristige Einflüsse auf die Bodeneigenschaften wie eine Steigerung der Aggregation nicht unmittelbar zu erwarten. Erste Beobachtung nach 123 Tagen deuten an, dass mineralische Bodenpartikel an die Biokohlen anhaften (Abb. 14 und 15). Einerseits ermöglichte die poröse Struktur der Biokohlen die Einlagerung von mineralischen Partikeln in von außen zugängliche Hohlräume der Biokohlen (Abb. 14) und anders als im Sand, wurden die Biokohlepartikel im Schluff völlig in die Bodenmatrix integriert (Abb. 15). Dennoch führte das Einmischen dieser geringen Mengen von 15 g Holzkohle, Vergasungskoks, oder Flash-Pyrolyse Kohle pro kg Boden (Tab. 18) bzw. von gewaschenem Vergasungskokses (Tab. 19) zu keiner signifikanten Beeinflussung der Aggregation (Mean Weight Diameter, MWD) und der maximalen Wasserkapazität. Auch die elektrische Leitfähigkeit ist nicht signifikant beeinflusst worden. Anscheinend sind für veränderte Aggregatausbildungen in Böden mit Biokohlen längere Zeiträume und/oder sehr hohe Applikationsraten von Biokohlen notwendig. Zumindest die

Wasserhaltekapazität hatte auf Zugaben größerer Biokohlemengen signifikant reagiert (Tab. 19).

Tab. 17: Ergebnisse der nicht-parametrischen MANCOVA. Prozentualen Anteile der durch die Zeit, den Bodentyp und die Applikation von Biokohle erklärten Variabilität (η^2) der Bodeneigenschaften und Pflanzenmerkmalen der Jahre 2008, 2009 und 2010. Der Datensatz für die statistische Untersuchung der Bodeneigenschaften enthielt die Variablen effektive Kationenaustauschkapazität, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Gehalte an verfügbaren Nährstoffen ($\text{NO}_3\text{-N}$, P, K, Mg), Gesamtgehalte an C und N, und maximale Wasserhaltefähigkeit (WK_{max}). Die Daten der Erträge und der Nährstoffgehalte setzten sich aus den oberirdischen Biomassen, den Kornerträgen, dem Ernte-Index, dem $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis, dem C/N-Verhältnis und den Gehalten an C, N, Ca, Mg, K und P der Blätter zusammen. Zu diesen Daten kamen in 2009 und 2010 funktionale Pflanzenmerkmale wie die spezifische Blattfläche, das Blattflächenmassenverhältnis und die Massenverhältnisse der gesamten Pflanze zu Blattmasse, Stengelmasse, Kornertrag, Wurzelmasse sowie dem Baldachin-N.

	Bodeneigenschaften			Pflanzenenerträge und Nährstoffgehalte		Funktionelle Pflanzeigenschaften	
Quelle	df	η^2	df	η^2	df	η^2	
Experiment i: Die verschiedenen Biokohlen in Sand und Schluff ($0, 15 \text{ g kg}^{-1}$)							
Co-Variable (Zeit)	1	1.99***	1	4.41**	1	4.62*	
Boden	1	2.92***	1	5.29**	1	6.50**	
Biokohlentyp	3	41.89***	3	2.62	3	6.11	
Boden X Biokohlentyp	3	2.00*	3	3.11	3	6.04	
Fehler	135		63		39		
Experiment ii: Vergasungskoks (gewaschen und nicht gewaschen) in Schluff ($0, 15 \text{ g kg}^{-1}$)							
Co-Variable (Zeit)	1	1.63	1	5.97	1	8.50	
Biokohlenvorbehandlung	2	36.02***	2	6.88	1	5.21	
Fehler	50		23		9		
Experiment iii: Verschiedene Mengen Holzkohle in Schluff ($0, 15, 100 \text{ g kg}^{-1}$)							
Co-Variable (Zeit)	1	5.59* [†]	1	4.36	1	12.53* [‡]	
Biokohlenmenge	2	41.01*** [†]	2	19.00***	2	22.31*** [‡]	
Fehler	32		23		14		

df degree of freedom; der η^2 Wert zeigt, welchen Anteil (in Prozent) jede unabhängige Variable zur Erklärung der Variabilität der Daten leistet (siehe Plaistow *et al.* 2006); Biokohlentyp: Kontrolle, Holzkohle, Vergasungskoks, Flash-Pyrolyse Kohle; Biokohlenvorbehandlung: Kontrolle, Vergasungskoks, mit Wasser gewaschener Vergasungskoks; Biokohlenmenge: $0.0, 15.0, 100 \text{ g kg}^{-1}$; Signifikanzniveaus: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$; [†] ohne WK_{max} ; [‡] ohne Massenverhältnisse.

Tab. 18: Chemische und physikalische Bodeneigenschaften nach der Zugabe verschiedener Biokohlen zu Sand und Schluff (15 g kg⁻¹). Daten sind als Mittelwerte (n = 3) dargestellt und homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben (p < 0,05) gekennzeichnet.

VD	KAK		el. LF		MWD		WK _{max}		C		N		BPCA-C		
	Tage	mmol _c kg ⁻¹	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	
		mmol _c kg ⁻¹	μS cm ⁻¹	μS cm ⁻¹	mm	mm	g 100 g ⁻¹	g 100 g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	g kg ⁻¹ oc	g kg ⁻¹ oc	
Vergleich zwischen Kontrollen und Mischungen mit den Biokohletypen															
Kontrolle		41 ^a	78 ^a	79 ^a	156 ^a	0.23 ^a	0.20 ^a	33 ^a	44 ^a	7 ^a	12 ^a	0.60 ^a	0.87 ^a	43 ^a	46 ^a
HK		42 ^a	79 ^a	82 ^a	142 ^a	0.23 ^a	0.17 ^a	34 ^a	44 ^a	19 ^{bc}	25 ^b	0.65 ^b	0.93 ^b	123 ^b	117 ^b
VK		51 ^b	87 ^b	84 ^a	143 ^a	0.20 ^a	0.19 ^a	32 ^a	44 ^a	20 ^c	26 ^b	0.63 ^{ab}	0.92 ^b	108 ^b	137 ^c
PK		41 ^a	75 ^a	80 ^a	142 ^a	0.23 ^a	0.22 ^a	33 ^a	44 ^a	18 ^b	25 ^b	0.61 ^{ab}	0.92 ^b	109 ^b	129 ^b
Veränderung mit der Zeit (Δ Differenzen zur Kontrolle)															
HK	0	5 ^a	1 ^a	2 ^a	-52 ^a	n.d.	n.d.	-2 ^a	-4 ^a	12 ^a	11 ^a	0.09 ^a	0.04 ^a	66 ^a	58 ^a
	123	-2 ^a	-3 ^a	-2 ^a	8 ^b	0.02 ^a	-0.06 ^a	2 ^{ab}	2 ^a	11 ^{ab}	12 ^{ab}	0.02 ^a	0.08 ^a	77 ^a	43 ^a
	294	-2 ^a	-4 ^a	0 ^a	-1 ^b	0.03 ^a	-0.01 ^a	1 ^{ab}	2 ^a	10 ^b	12 ^{ab}	0.00 ^a	0.04 ^a	93 ^a	62 ^a
	455	0 ^a	-1 ^a	2 ^a	-31 ^{ab}	-0.01 ^a	-0.05 ^a	4 ^b	-1 ^a	13 ^{ab}	13 ^{ab}	0.08 ^a	0.05 ^a	73 ^a	56 ^a
	688	0 ^a	2 ^a	6 ^a	-6 ^b	-0.03 ^a	-0.03 ^a	2 ^{ab}	2 ^a	10 ^{ab}	13 ^b	0.01 ^a	0.06 ^a	78 ^a	47 ^a
	826	4 ^a	10 ^a	8 ^a	1 ^b	0.00 ^a	-0.01 ^a	1 ^{ab}	2 ^a	12 ^{ab}	13 ^{ab}	0.09 ^a	0.09 ^a	68 ^a	45 ^a
VK	0	5 ^a	9 ^a	18 ^a	-91 ^a	n.d.	n.d.	-2 ^a	-1 ^a	11 ^a	15 ^a	-0.03 ^a	-0.01 ^a	73 ^a	84 ^a
	123	4 ^a	5 ^b	3 ^a	20 ^{bc}	-0.03 ^a	-0.05 ^a	-1 ^{ab}	3 ^a	12 ^b	13 ^{ab}	0.00 ^{ab}	0.06 ^{ab}	69 ^a	80 ^{ab}
	294	18 ^a	0 ^{ab}	-4 ^a	9 ^c	-0.03 ^a	0.00 ^a	0 ^{ab}	1 ^a	11 ^a	13 ^{ab}	-0.01 ^{ab}	0.09 ^{ab}	88 ^a	90 ^{ab}

	VD	KAK		el. LF		MWD		WK _{max}		C		N		BPCA-C	
	Tage	mmol _c kg ⁻¹		μS cm ⁻¹		mm		g 100 g ⁻¹		mg g ⁻¹		g kg ⁻¹ _{OC}			
		Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff	Sand	Schluff
	455	5 ^a	10 ^{ab}	-2 ^a	-20 ^a	-0.04 ^a	-0.02 ^a	1 ^b	0 ^a	13 ^{ab}	13 ^{ab}	0.06 ^b	0.05 ^{ab}	78 ^a	72 ^{ab}
	688	21 ^a	7 ^{ab}	-1 ^a	-15 ^b	-0.02 ^a	0.04 ^a	0 ^{ab}	2 ^a	12 ^{ab}	13 ^{ab}	0.04 ^{ab}	0.07 ^{ab}	69 ^a	67 ^b
	826	8 ^a	24 ^{ab}	16 ^a	20 ^{ab}	-0.02 ^a	-0.02 ^a	-1 ^{ab}	0 ^a	14 ^{ab}	13 ^b	0.15 ^b	0.05 ^b	66 ^a	55 ^b
	0	-2 ^a	-1 ^a	10 ^a	-70 ^a	n.d.	n.d.	-1 ^a	-3 ^a	10 ^a	14 ^a	0.03 ^a	0.03 ^a	64 ^a	53 ^a
	123	-2 ^a	-3 ^a	0 ^{ab}	17 ^{bc}	0.05 ^a	0.06 ^a	1 ^{ab}	1 ^a	10 ^{ab}	12 ^b	-0.02 ^a	0.06 ^a	66 ^a	59 ^a
	294	5 ^a	-17 ^b	-7 ^{ab}	2 ^{bc}	0.04 ^{ab}	0.02 ^a	1 ^b	1 ^a	10 ^a	11 ^b	0.00 ^a	0.04 ^a	75 ^a	60 ^a
PK	455	-1 ^a	-3 ^a	12 ^{ab}	-21 ^b	-0.02 ^{ab}	0.01 ^a	3 ^{ab}	0 ^a	12 ^{ab}	12 ^{ab}	0.05 ^a	0.04 ^a	67 ^a	68 ^a
	688	4 ^a	-3 ^{ab}	-7 ^b	-16 ^{bc}	-0.02 ^{ab}	0.00 ^a	-1 ^{ab}	1 ^a	8 ^b	11 ^{ab}	-0.03 ^a	0.02 ^a	79 ^a	56 ^a
	826	-1 ^a	11 ^{ab}	-4 ^b	6 ^c	-0.01 ^b	0.01 ^a	0 ^{ab}	0 ^a	11 ^{ab}	13 ^{ab}	0.03 ^a	0.08 ^a	51 ^a	37 ^a

VD: Versuchsdauer

KAK: effektive Kationenaustauschkapazität.

el. LF: elektrische Leitfähigkeit.

MWD: Mean Weight Diameter (Bodenstabilität/Aggregation).

WK_{max}: maximale Wasserhaltefähigkeit.

BPCA-C: C das in Benzolpolycarbonsäuren gebunden ist.

n.d. nicht definiert

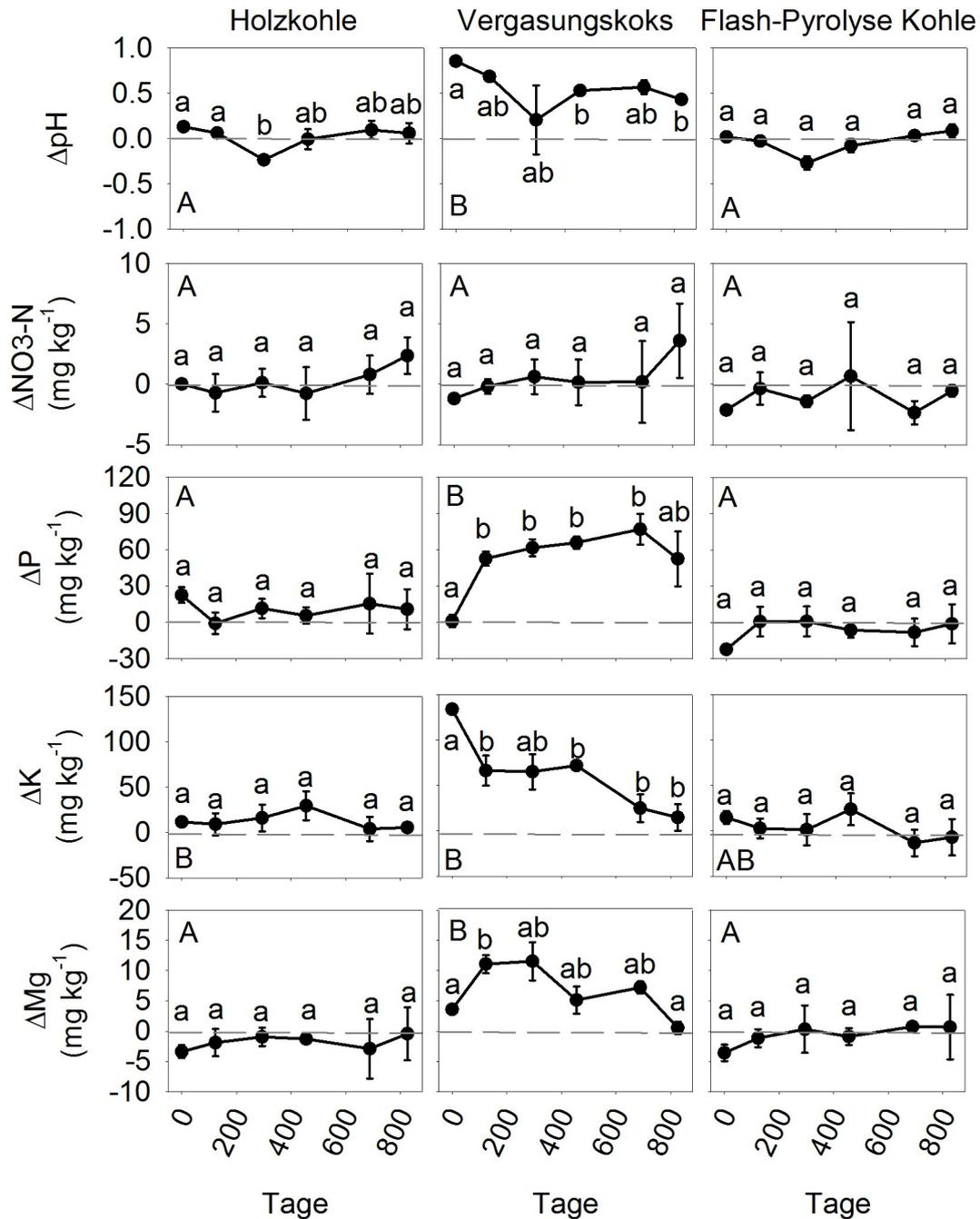


Abb. 12: Veränderungen der pH-Werte und Nährstoffgehalte (NO₃-N, P, K, Mg) im Sand nach der Zugabe von 15 g Biokohle kg⁻¹ Boden. Drei verschiedene Biokohlen (Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle) wurden in den Sand eingemischt. Daten sind als mittlere Differenzen zur Kontrolle mit Standardabweichung (n = 3) dargestellt. Unterschiedliche Großbuchstaben (p < 0,05) zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle an. Unterschiedliche kleine Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede zwischen Zeitpunkten innerhalb einer Variante (p < 0,05) an. Die gestrichelte Linie ist der Bezug zur Kontrolle.

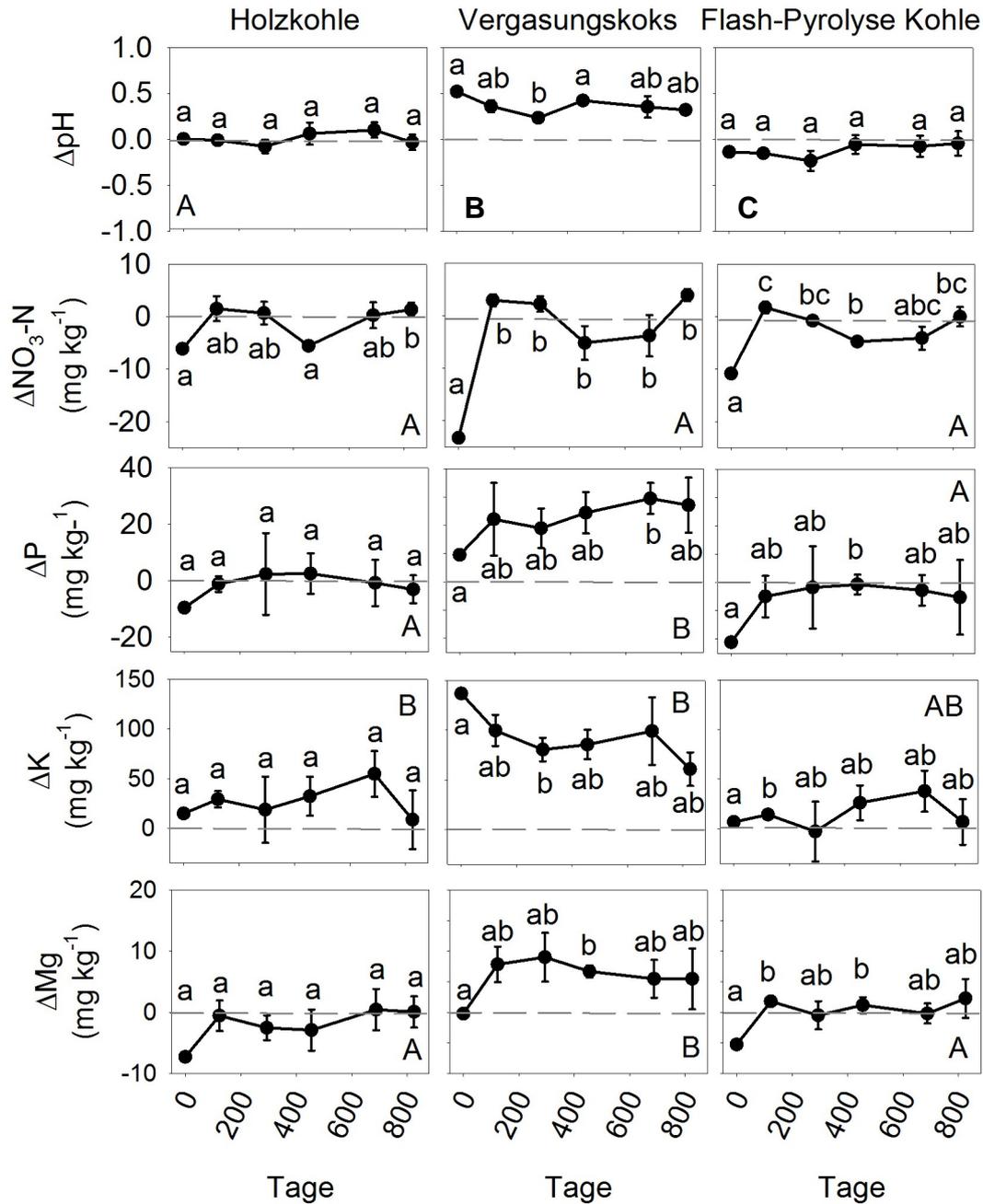


Abb. 13: Die Veränderungen der pH-Werte und Nährstoffgehalte (NO₃-N, P, K, Mg) im Schluff nach der Zugabe von 15 g Biokohle kg⁻¹. Drei verschiedene Biokohlen (Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle) wurden in den Schluff eingemischt. Daten sind als mittlere Differenzen zur Kontrolle mit Standardabweichung (n = 3) dargestellt. Unterschiedliche Großbuchstaben (p < 0,05) zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten Holzkohle, Vergasungskoks und Flash-Pyrolyse Kohle an. Unterschiedliche kleine Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede zwischen Zeitpunkten innerhalb einer Variante (p < 0,05) an. Die gestrichelte Linie ist der Bezug zur Kontrolle.

Tab. 19: Chemische und physikalische Bodeneigenschaften nach der Zugabe (15 g kg⁻¹) von Vergasungskoks (VK) und mit Wasser gewaschenem Vergasungskoks (gVK) als auch unterschiedlichen Mengen an Holzkohle (HK; 0, 15 und 100 g kg⁻¹). Daten sind als Mittelwerte (n = 3) alle Probenahmen (n=6) dargestellt. Homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben (p < 0,05) gekennzeichnet.

	KAK	pH	EC	Nährstoffe				MWD	WK _{max}	C	N	BPCA-C	BPCA			
				NO ₃ -N	P	K	Mg						3 [§]	4 [§]	5 [§]	6 [§]
	mmol _c kg ⁻¹			-----mg kg ⁻¹ -----				mm	g 100 g ⁻¹	---mg g ⁻¹ ---	g kg ⁻¹ _{OC}	-----% [†] -----				
Experiment ii: Vergasungskoks und wassergewaschener Vergasungskoks in Schluff (0, 15 g kg ⁻¹)																
Kontrolle	78 ^a	6 ^a	156 ^a	18 ^a	149 ^a	129 ^a	56 ^a	0.2 ^a	44 ^a	13 ^a	0.87 ^a	46 ^a	9 ^a	26 ^a	26 ^a	39 ^a
VK	87 ^b	7 ^b	143 ^a	14 ^a	171 ^b	223 ^b	61 ^b	0.2 ^a	44 ^a	26 ^b	0.92 ^b	120 ^b	4 ^b	13 ^b	20 ^b	64 ^b
gVK	80 ^{ab}	7 ^b	139 ^a	14 ^a	163 ^b	144 ^{ab}	63 ^b	0.2 ^a	45 ^a	26 ^b	0.93 ^b	119 ^b	4 ^b	13 ^b	20 ^b	62 ^b
Experiment iii: Verschiedene Mengen Holzkohle in Schluff (0, 15, 100 g kg ⁻¹)																
Kontrolle	78 ^a	6 ^a	156 ^a	18 ^a	149 ^a	129 ^a	56 ^a	0.2 ^{a‡}	44 ^{a‡}	13 ^a	0.87 ^a	46 ^a	9 ^a	26 ^a	26 ^a	39 ^a
HK ₁₅	79 ^a	6 ^a	142 ^a	17 ^a	148 ^a	155 ^b	54 ^a	0.2 ^{a‡}	44 ^{a‡}	25 ^b	0.93 ^b	98 ^b	8 ^a	29 ^a	31 ^b	33 ^b
HK ₁₀₀	78 ^a	7 ^b	162 ^a	15 ^a	159 ^a	250 ^b	49 ^b	0.3 ^{a‡}	53 ^{b‡}	99 ^c	1.23 ^c	154 ^c	8 ^a	27 ^a	32 ^b	33 ^b

KAK: effektive Kationenaustauschkapazität; MWD: Mean Weight Diameter (Bodenstabilität/Aggregation; BPCA-C: C das in Benzolpolycarbonsäuren gebunden ist; [§]: Zahl der Carboxylgruppen im Marker, d.h. BPCA-3: Σ Hemimellitsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure; BPCA-4: Σ Pyromellitsäure, Mellophansäure, Prenitsäure; BPCA-5: Benzolpentacarboxylsäure; BPCA-6: Mellitsäure; [†] Anteil der Benzolpolycarbonsäuren an den gesamten BPCAs; [‡] Nur in 2010.

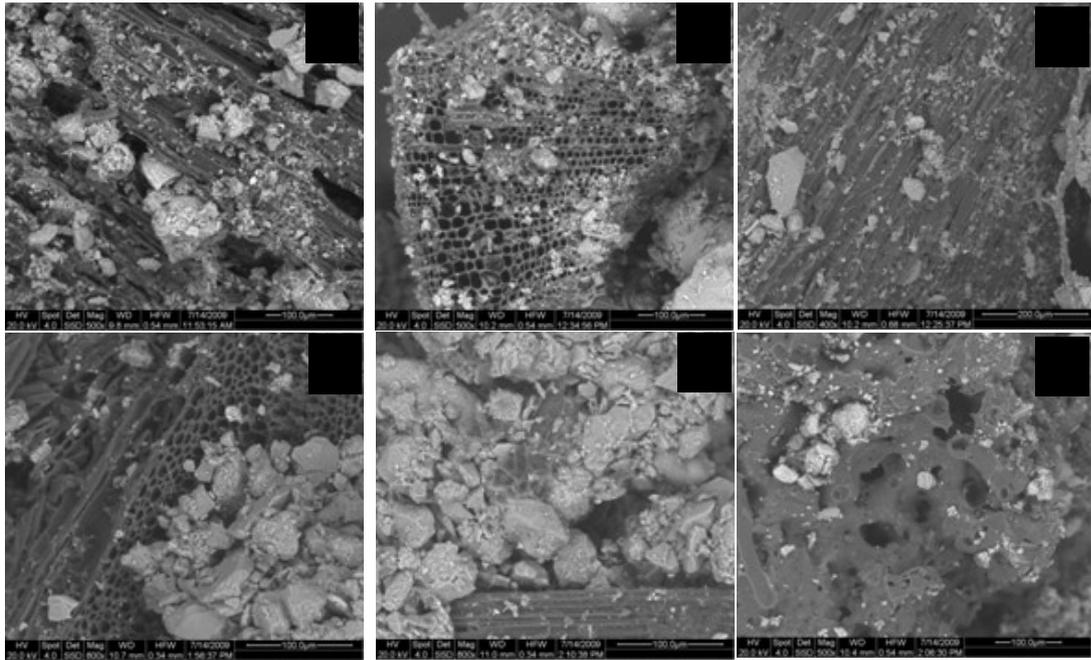


Abb. 14: ESEM-Bilder von Biokohlepartikeln von im Oktober 2008 entnommenen Bodenproben: (a) Holzkohle in Sand, (b) Vergasungskoks in Sand, (c) Flash-Pyrolyse Kohle in Sand, (d) Holzkohle in Schluff, (e) Vergasungskoks in Schluff, (f) Flash-Pyrolyse Kohle in Schluff

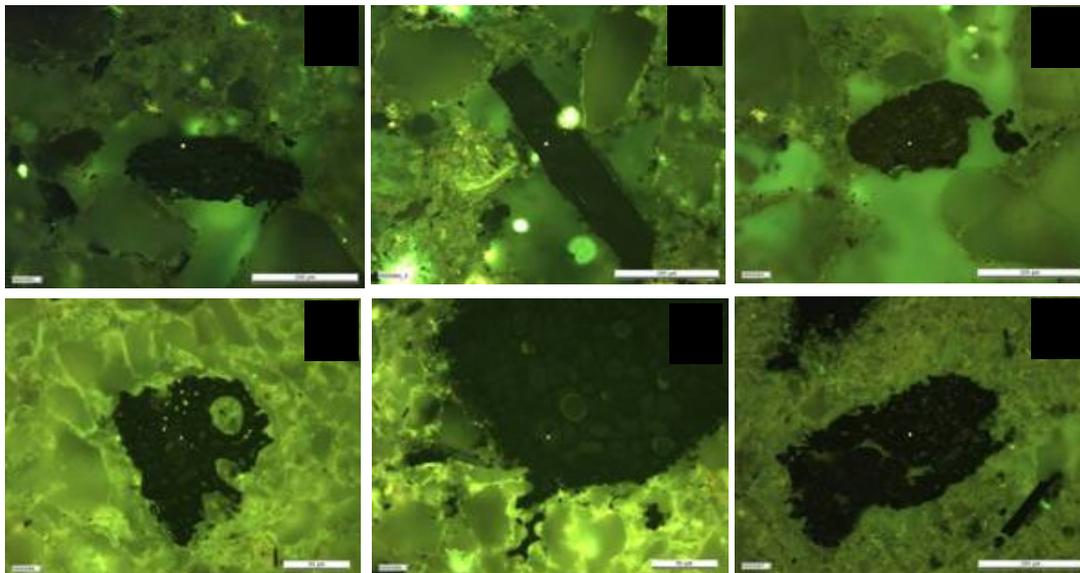


Abb. 15: Polarisations-Fluoreszenzmikroskop-Bilder von im Oktober 2008 entnommenen Bodenproben (in Epoxhydharz eingebettet): (a) Holzkohle in Sand, (b) Vergasungskoks in Sand, (c) Flash-Pyrolyse Kohle in Sand, (d) Holzkohle in Schluff, (e) Vergasungskoks in Schluff, (f) Flash-Pyrolyse Kohle in Schluff

4.3.2 Zeitliche Änderung der Bodeneigenschaften und Stabilität der Biokohlen

Gegenüber unserer Studie hatten bisherige Studien eine viel kürzere experimentelle Dauer von im Mittel 16 Monaten (Sohi *et al.* 2010; Verheijen *et al.* 2010; Jeffery *et al.* 2011). Bestandteile der Biokohlen können aber über mehrere Jahre die Bodeneigenschaften verändern, wie es für die Aschen aus den Biokohlen vermutet wird (Demeyer *et al.* 2001; Glaser *et al.* 2002; Jeffery *et al.* 2011) oder die Biokohlen können an den Oberflächen mit der Zeit oxidieren und die Kationenaustauschkapazität des Gesamtbodens somit langfristig stärker positiv beeinflussen als kurzfristige Experimente dies vermuten lassen (Liang *et al.* 2006; Cheng *et al.* 2008).

Betrachtet man die Effekte der Biokohlen auf die Bodeneigenschaften über die Zeit, so verringerte sich die Erhöhung des pH-Wertes gegenüber der Kontrolle nach Einbringung von Vergasungskoks mit zunehmender Dauer des Experimentes signifikant (826 Tage) um 1,1 pH-Einheiten im Sand und um 0,6 pH-Einheiten im Schluff (Abb. 12 und 13). Die zeitlichen Veränderungen der effektiven Kationenaustauschkapazitäten in den Versuchen mit Vergasungskoks zeigte keine von den Kontrollen abweichende Dynamik (Tab. 18), wohl aber die der potentiellen Kationenaustauschkapazitäten² (nicht gezeigt). Im Vergleich zu den Kontrollen hatten sich die potentiellen Kationenaustauschkapazitäten in den Biokohle-Mischungen (nicht für gewaschenen Vergasungskoks) mit Schluff zum 826. Tag deutlich verringert ($P < 0,05$). Offenbar sind die erwarteten positiven Effekte der Biokohlen auf Böden der gemäßigten Breiten entweder schwächer als angenommen, oder sie stellen sich nur sehr langsam ein.

Die Nährstoffanalysen bestätigen die geringen Effekte der Biokohlegaben. In den Versuchen mit 15 g Holzkohle kg^{-1} Boden zeigten nur die Mischungen mit Vergasungskoks eine von den Kontrollen abweichende Dynamik, in der über den gesamten Zeitraum die Gehalte an K und Mg intensiver abnahmen und die von P tendenziell anstiegen (Abb. 12 und 13). Die positive Wirkung für K und Mg geht nicht über 826 Tage hinaus. Im Schluff zeigte sich zwar innerhalb der ersten 123 Tage ein starker Sprung in den $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalten (Abb. 12 und 13), doch langfristig pendeln sich auch diese Werte auf dem Niveau der Kontrollen ein. In den

² Daten nur für die Zeitpunkte nach 123 und 826 Tagen.

Mischungen mit sehr hohen Biokohlegaben von 100 g Holzkohle kg^{-1} Boden veränderten sich die Nährstoffverhältnisse signifikant (Abb. 16). Anhand der K/N- und K/Mg-Verhältnisses wird deutlich, dass K über einen langen Zeitraum im Missverhältnis zu Mg und N (hier für $\text{NO}_3\text{-N}$ in Abb. 16) lag. Doch solche hohen Biokohlegaben erscheinen schon aus ökonomischen Gesichtspunkten nicht realistisch.

Ein wesentlicher Bestandteil der Biokohlen ist Kohlenstoff und der darin enthaltene Anteil refraktären Kohlenstoffs (BC, hier als BPCA-C bestimmt). Die BPCA-C-Gehalte aller Mischungen (außer dem Vergasungskoks in Schluff) und den Kontrollen (Daten nicht gezeigt) veränderten sich innerhalb der 826 Tage nicht (Tab. 18). Die Gehalte an BPCA-C im Schluff mit Vergasungskoks sanken ab nach einer Verweilzeit von 688 Tage signifikant, wenn auch nur unwesentlich. Möglicherweise ist diese Abnahme auf strukturelle Veränderungen der Biokohlen zurück zu führen, denn die ^{13}C -BC-Fraktion des eingemischten Vergasungskokses im Schluff zeigte ebenfalls keine signifikanten Veränderungen an (Daten nicht gezeigt). Auch die BPCA-Muster, bestimmt als Anteile an BPCA-3, BPCA-5 und BPCA-6, veränderte sich nicht, so dass die charakteristischen BPCA-Muster der Biokohlen über den gesamten Versuchszeitraum erhalten bleiben (Abb. 17). Damit lässt sich festhalten, dass sich die Gehalte des refraktären C-Anteils der Biokohlen (BPCA-C) im Boden nicht verändern, d.h., zumindest im Zeitraum einiger Jahre scheint die Biokohle-Applikation die C-Sequestrierung zu fördern.

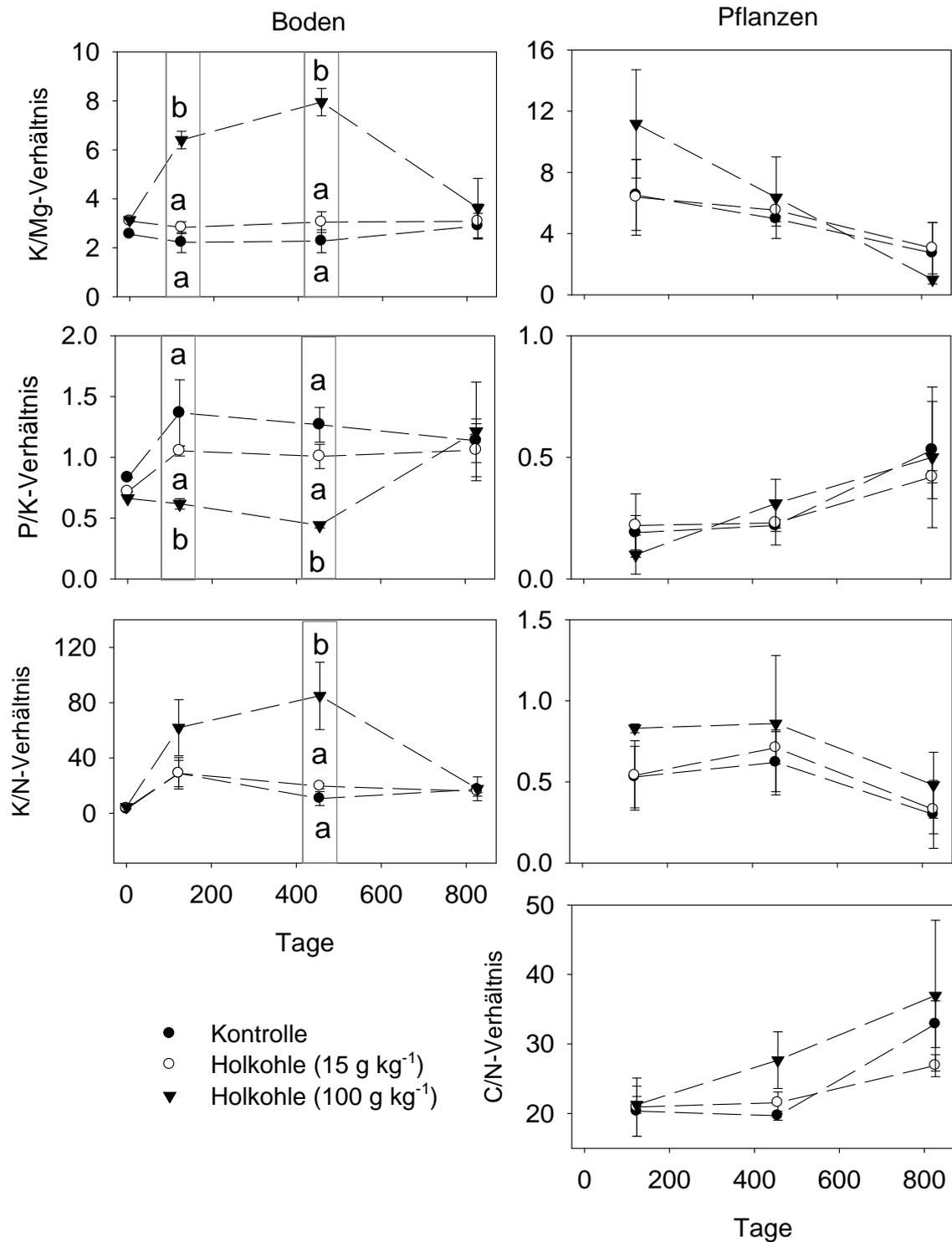


Abb. 16: Veränderung der Nährstoffverhältnisse (K/Mg, K/N, P/K) im Schluff und den Blättern und den C/N-Verhältnissen in den Blättern über den gesamten Versuchszeitraum von 826 Tagen für die Schluff-Kontrolle, den Schluff mit 15 g Holzkohle kg⁻¹ und 100 g Holzkohle kg⁻¹. Homogene Gruppen zu den jeweiligen Probenahmen sind mit identischen Kleinbuchstaben gekennzeichnet ($P < 0,05$).

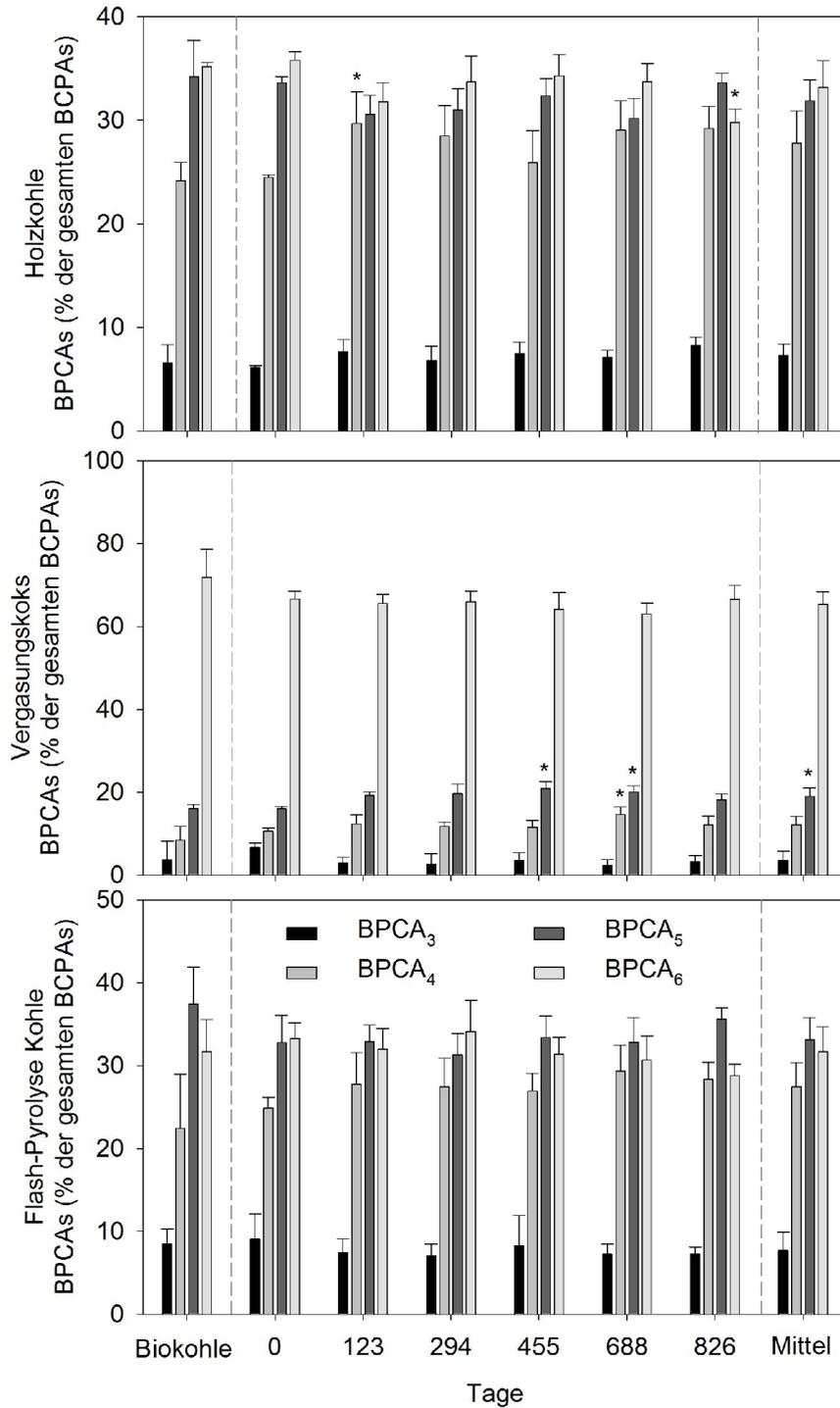


Abb. 17: Benzolpolycarbonsäure-(BPCA)-Muster der verwendeten Biokohlen und der Biokohle-Boden-Mischungen als gemittelt BPCA-Muster. BPCA-3: Σ Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure; BPCA-4: Σ Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure; BPCA-5: Σ Benzolpentacarbonsäure; BPCA-6: Σ Mellithsäure; Signifikante Unterschiede der BPCA-Anteile im Vergleich zu den Ausgangsmustern : * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$.

4.3.3 Pflanzenanalysen und Biomasse

In der Fachliteratur werden nach dem Einsatz von Biokohlen vielfach höhere Biomasse- und Fruchterträge beschrieben. Inwieweit dies auch für unsere Versuche zutrifft wird im Folgenden beschrieben. Insbesondere wird auf eher kurzfristige Effekte der Nährstoffzufuhr aus den Aschen und den tendenziell eher langfristigen Verbesserungen verschiedener Bodeneigenschaften als auch den Biomasserträgen eingegangen.

Kurzfristig zeigte sich in unserem Versuch nach dem Mischen der Versuchsböden mit der Flash-Pyrolyse Kohle und dem ersten Legen von Maiskörnern eine starke Keimhemmung mit Ausfällen von bis zu 100% pro Topf (Mittelwert 45%, Standardabweichung 40%). In den folgenden Jahren 2009 und 2010 sind solche Keimverluste aber nicht mehr aufgetreten. Daher muss angenommen werden, dass keimhemmende Stoffe, wie PAKs (Libra *et al.* 2010) oder Phenole (Wardle *et al.* 1998) schnell ausgewaschen oder mineralisiert wurden.

Die statistische Auswertung (MANCOVA) zeigte, dass nur in den Versuchen mit unterschiedlichen Zugaben an Holzkohle (0, 15 und 100 g Biokohle kg^{-1} Boden) die Pflanzen signifikant in Wuchs und Ertrag beeinflusst wurden. Daher gehen wir in diesem Kapitel zunächst der Frage nach, wie sich die unterschiedlichen applizierten Mengen an Holzkohle auf die Pflanzen auswirkten.

In den Experimenten mit unterschiedlichen Mengen eingemischter Holzkohle zeigte sich im Mittel der Jahre 2008, 2009 und 2010 ein signifikanter negativer Effekt auf die Trockenmasse- und Kornerträge mit steigenden Mengen zugegebener Holzkohle (Tab. 20). Signifikant abnehmende Trockenmasseerträge ergaben sich ebenfalls im Mittel der Jahre 2009 und 2010 für die Variante mit 100 g Biokohle kg^{-1} Boden (Abb. 18 und 19). Hinzu kommt, dass im Jahr 2010 der Kornerträge in der Variante mit 100 g Biokohle kg^{-1} Boden gleich Null war (Abb. 18). Aber auch in den Versuchen mit 0 und 15 g Holzkohle kg^{-1} Boden gab es Ausfälle in den Kornerträgen, so dass sich aufgrund der dadurch verursachten starken Streuung der Werte kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Varianten zeigte (Abb. 18). Vergleichbare Ergebnisse wurden beim Anbau von Mais und Weizen auf mit Biokohlen aus Holz und Stroh angereicherten Böden beschrieben und in Tabelle 4.3.3.1 (Anhang) zusammengestellt. Die zusammengestellten Literaturdaten zeigen ebenfalls keine bedeutenden Ertragszuwächse nach dem Einmischen der Biokohlen. Vor diesem Hintergrund muss davon ausgegangen werden, dass zumindest in den Böden unserer

Breiten die Biokohlen aus Holz nicht zwangsläufig zu Ertragszuwächsen führen und sogar zur Ertragseinbußen führen können.

Die beobachtete negative Beeinflussung der Erträge kann nicht auf eine verminderte Wasserverfügbarkeit zurückgeführt werden. Denn bei veränderter Wassernutzung ändern sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse in den Blättern (Zusammenhang mit der effektiven Wasserausnutzung; Dawson *et al.* 2002; Fry 2006), und das war hier nicht der Fall (Tab. 20). Zudem war die Wasserhaltekapazität im schluffigen Boden auch erhöht und nicht erniedrigt (Tab. 19). Somit müssen andere Faktoren einen stärkeren Einfluss auf die Ertragsrückgänge gehabt haben. Nach der Einmischung zunehmender Holzkohlemengen stiegen die C/N-Verhältnisse in den Blättern an (Tab. 20; Abb. 16). Die Aufnahme von N kann durch die Holzkohle negativ beeinflusst werden, da die hohen C/N-Verhältnisse von Biokohlen (Tab. 3) eine N-Immobilisierung induzieren können (z.B. Sohi *et al.* 2010). Aber auch die veränderten Nährstoffverhältnisse im Schluff (Abb. 16) führten mit steigenden Holzkohlezugaben zu tendenziell veränderten Nährstoffverhältnissen in den Blättern (K/Mg: $P = 0,32$; P/K: $P = 0,86$; K/N: $P = 0,24$; C/N: $P < 0,05$; Anhang: Tab. 4.3.3.I) und einer verringerten Ca-Aufnahme (Tab. 20). Die im Verhältnis zu Mg, N und P vermehrt vorhandenen Gehalte an K lassen sich primär auf die mit der Holzkohle zugeführten Aschen zurückführen. In der Summe wird deutlich, dass die Biokohlen die Wasserverfügbarkeit nicht negativ beeinflussten. Besondere Beachtung muss aber der Wahrung einer ausgewogenen Nährstoffversorgung in den Böden zukommen, da einerseits N immobilisiert werden kann und andererseits den Böden zusätzliche Nährstoffe (K, P und Mg) zugeführt werden. Und diese Nährstoffverhältnisse waren für die Biomasseproduktion in diesem Fall ungünstig.

Tab. 20: Erträge, Nährstoffgehalte und funktionelle Pflanzenmerkmalen nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Holzkohle (0, 15 und 100 g kg⁻¹). Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus den Ernten von 2008, 2009 und 2010. Homogene Untergruppen sind mit dem gleichen Buchstaben (p < 0,05) gekennzeichnet.

	TM	KE	$\delta^{13}\text{C}$	Gehalt			Gehalt				SLA	LAR	N _{Baldachin}
	-----g Topf ⁻¹ -----		‰	C	N	C/N	Ca	K	Mg	P	-----cm ² g ⁻¹ ----		g Topf ⁻¹
				-----g kg ⁻¹ -----			-----g kg ⁻¹ -----						
Pflanzeigenschaften aus 2008, 2009 und 2010													
Kontrolle	106 ^a	24 ^a	-13.7 ^a	448 ^a	20 ^a	24 ^a	116 ^a	104 ^a	21 ^a	24 ^a	n.b.	n.b.	n.b.
HK ₁₅	74 ^{ab}	13 ^{ab}	-13.7 ^a	446 ^a	19 ^a	23 ^a	107 ^a	111 ^a	20 ^a	26 ^a	n.b.	n.b.	n.b.
HK ₁₀₀	46 ^b	8 ^b	-13.9 ^a	452 ^a	17 ^a	29 ^a	69 ^b	120 ^a	27 ^a	25 ^a	n.b.	n.b.	n.b.
Pflanzeigenschaften aus 2009 und 2010													
Kontrolle	97 ^a	22 ^a	-14.0 ^a	454 ^a	18 ^a	26 ^a	115 ^a	98 ^a	22 ^a	26 ^a	186 ^a	32 ^a	0.2 ^a
HK ₁₅	60 ^{ab}	13 ^a	-14.0 ^a	454 ^a	18 ^a	24 ^a	106 ^{ab}	101 ^a	21 ^a	28 ^a	205 ^a	38 ^a	0.3 ^a
HK ₁₀₀	19 ^b	7 ^a	-13.9 ^a	453 ^a	15 ^a	32 ^a	71 ^b	94 ^a	33 ^a	30 ^a	179 ^a	44 ^a	0.2 ^a

TM: Trockenmasse.

KE: Kornertrag.

SLA: spezifischer Blattflächenindex (specific leaf area)

LAR: Blattflächenmassenverhältnis (leaf area ratio)

Menge an Holzkohle (Kontrolle: 0 g kg⁻¹ Boden ; HK₁₅: 15 g kg⁻¹ Boden; HK₁₀₀: 100 g kg⁻¹ Boden).

N.b. nicht bestimmt

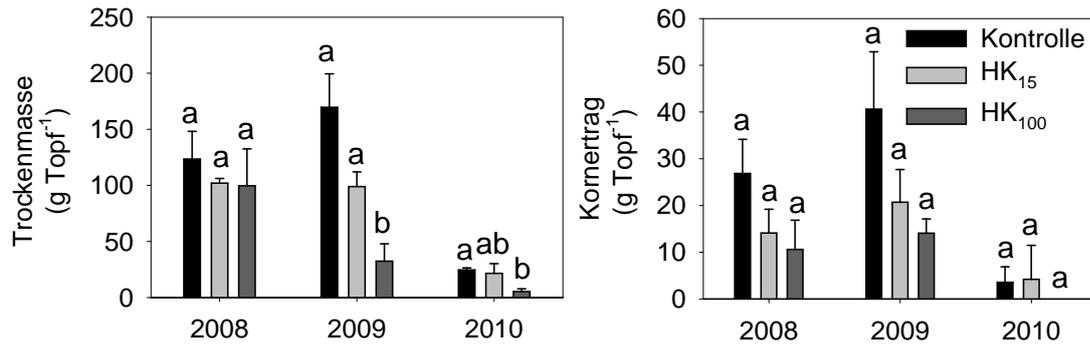


Abb. 18: Trockenmasse und Kornerträge aus 2008, 2009 und 2010 in Töpfen mit Schluff und unterschiedlichen Mengen an Holzkohle (0, 15 und 100 g kg⁻¹). Homogene Gruppen sind mit den gleichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$). Die Daten sind als Mittelwerte und Standardabweichungen ($n = 3$) gezeigt.



Abb. 19: Reduktion des Pflanzenwachstums in den Töpfen mit unterschiedlichen Mengen an Biokohle. Das obere Bild zeigt Pflanzen (0,80 m) in Töpfen mit 15,0 g Biokohle kg⁻¹ Boden und unten ist das Pflanzenwachstum (0,40 m) in Töpfe mit 100,0 g Biokohle kg⁻¹ Boden abgebildet. Als Pflanze wurde *Zea mays* (Inzucht-Linien von Limagrain GmbH, Pocking, Germany) genutzt. Das Bild wurde am 19 September 2010 im Blühstadium von *Zea mays*, 47 Tage vor der Ernte aufgenommen.

4.4 Diskussion

In der folgenden Diskussion wird nur Bezug zu Studien genommen, die mit Biokohlen aus Holz gearbeitet haben. Auf einen Vergleich mit Biokohlen aus Stroh oder organischen Siedlungsabfällen und tierischem Dung wird verzichtet, weil diese Biokohlen andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen (Keiluweit *et al.* 2010; Libra *et al.* 2010; Singh *et al.* 2010). Auch Studien in denen untersucht wurde, wie die Einmischung von Biokohlen auf Reisböden wirkte, werden in der folgenden Diskussion außen vorgelassen, da sich redoxymorphe Böden stark von kultivierten Böden ohne Wasserüberstauung unterscheiden (Kögel-Knabner *et al.* 2010). Ebenso wird nur auf Studien zurückgegriffen, in denen als Testpflanzen Getreidearten (ohne Reis) angebaut wurden. Insbesondere Studien mit Leguminosen werden nicht berücksichtigen, weil diese anders auf Biokohlen in Böden reagieren und die Eigenschaften von Böden anders als nicht stickstofffixierende Pflanzen beeinflussen (Rondon *et al.* 2007).

4.4.1 Kohlenstoffgehalte und Stabilität der Biokohlen

Biokohlen enthalten je nach Ausgangsmaterial und Pyrolyseprozess variierende Mengen an labiler organischer Substanz (Joseph *et al.* 2010; Lehmann *et al.* 2011), die direkt nach dem Einmischen in Böden mineralisiert werden kann. Das rekalcitrante, aromatische Basismaterial (Black Carbon) weist dagegen sehr lange mittlere Verweilzeiten von mehreren 100 bis 1000 Jahren in Böden auf (z.B. Libra *et al.* 2010). Das führt zu der von Libra *et al.* (2010) beschriebenen zweiphasigen Mineralisation von Biokohlen, die sich mit einer doppelt-exponentiellen Abklingkurve beschreiben lässt. Dass nach dem Einmischen von Biokohlen in die Böden innerhalb der ersten 3 bis 12 Monate höhere Verluste an Biokohlen-C auftreten und die Mineralisation danach sinkt, konnte experimentell nachgewiesen werden (Kuzyakov *et al.* 2009; Major *et al.* 2010). Veränderungen der BC-Gehalte wurden aber nicht direkt gemessen (z.B. mit der BPCA-Methode), nur die Mineralisation wurde über Isotopenmarkierungen im CO₂ erfasst. Hierbei gehen die Autoren davon aus, dass das Ausgangsmaterial homogen markiert ist und sie gehen davon aus, dass wirklich BC und nicht Begleitstoffe im BC mineralisiert wurden. In dieser Studie wurde die BPCA-Methode genutzt, um den refraktären schwarzen Kohlenstoff-Anteil (BC = Black Carbon) direkt im Boden zu bestimmen. Dabei stellten wir bis auf eine Ausnahme keine Veränderung der ursprünglichen BPCA-C-Gehalte über den gesamten Zeitraum von 826 Tagen fest und auch die BPCA-Muster veränderten sich

nicht. Im Unterschied zu Laborstudien (vgl. Hamer *et al.* 2004; Brodowski 2005) werden diese Kohlenstoffverbindungen der Biokohlen nach Einmischung im Boden nicht leicht zersetzt. d.h. eine Sequestration des Biokohle C erscheint nach dem Einmischen möglich. Für die gesamte C-Bilanz setzt dies allerdings voraus, dass auch der C-Input der Vegetation gleich bleibt, was wir hier nicht beobachten konnten. Auch Wardle *et al.* (2008) beobachteten in Waldböden nach dem Einmischen von Biokohlen, dass die Humusgehalte sinken. Biokohle kann zudem den Abbau anderer C-Quellen fördern (Hamer *et al.* 2004). Wir können hier also nur zeigen, dass der BC aus den Biokohlen selber über mindestens 3 Jahre nahezu unverändert verbleibt; für positive Effekte auf die gesamte C-Bilanz sollten in künftigen Studien auch Treibhausgase, CO₂-Equivivalente für die Herstellung und Einbringung der Biokohle sowie die Speicherung von Pflanzen-C im Boden mit berücksichtigt werden.

4.4.2 Unbeeinflusste Bodeneigenschaften

Im Vergleich zu den Kontrollen hatte die Einarbeitung der Biokohlen keinen unmittelbaren Einfluss auf die potentiellen Kationenaustauschkapazitäten der Mischungen, weil die KAK der verwendeten Biokohlen kleiner war als die der Böden. Für tropisch-subtropische Böden fanden Steiner *et al.* (2007) und Novak *et al.* (2009) nach der Zugabe von bis zu 100 g Biokohle kg⁻¹ Boden ebenfalls keine Auswirkungen auf die potentielle KAK. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Ergebnissen von Lehman *et al.* (2003) und Tryon (1948), die eine erhöhte potentielle Kationenaustauschkapazität nach Zugabe von > 100 g Biokohle kg⁻¹ Boden feststellten, was jedoch weit über realistischen Anwendungsszenarien für größere Flächen liegt. In Versuchen von Kimetu *et al.* (2008) und Yamato *et al.* (2006) bewirkte auch schon die Einmischung geringer Mengen Holzkohle (< 25 g Biokohle kg⁻¹ Boden) eine Erhöhung der potentiellen Kationenaustauschkapazitäten, was jedoch auf die niedrige Kationenaustauschkapazität dieser Böden zurückgeführt werden kann.

Oxidative Veränderungen der Oberflächen von Biokohlen, die zu einer Erhöhung der Kationenaustauschkapazität führen, konnten schon nach sehr kurzer Zeit in tropischen Böden und in Laborversuchen im Sand festgestellt werden (Nguyen *et al.* 2008; Nguyen *et al.* 2010). In Böden der gemäßigten Breiten oxidieren Biokohleoberflächen unter Freilandbedingungen ebenfalls, aber dafür sind wahrscheinlich längere Zeiträume als in subtropisch-tropischen Böden notwendig (Hockaday *et al.* 2007; Cheng *et al.* 2008). Da jedoch die potentiellen

Kationenaustauschkapazitäten der frischen Biokohlen kleiner als die des schluffigen Standortes waren (Tab. 5 und 14) und offenbar keine signifikanten oberflächlichen Oxidationen auftraten, blieb der erhoffte Anstieg der potenziellen KAK aus. Die Vision, dass sich durch Biokohlen – ähnlich wie in tropischen Böden (mit Anionenaustauschkapazität) – auch das Nährstoffrückhaltevermögen, bzw. die Kationenaustauschkapazität in Böden der gemäßigten Bereiche steigern lässt, muss also verworfen werden.

Biokohlepartikel sind porös und besitzen innere Oberflächen von $> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kishimoto & Sugiura 1985; Keiluweit *et al.* 2010), was nach deren Einmischung der Biokohlen in Böden eine verbesserte Wasserhaltefähigkeit zu Folge haben kann (Glaser *et al.* 2002; Verheijen *et al.* 2010). Allerdings sind in dieser Studie die maximalen Wasserhaltefähigkeiten nach den Zugaben von $15 \text{ g Biokohle kg}^{-1}$ Boden nicht angestiegen, wohl aber in Folge der Zugabe von $100 \text{ g Holzkohle kg}^{-1}$ Boden. Das ist vor dem Hintergrund der bis zu 5-fach höheren Wasserhaltekapazitäten der Biokohlen gegenüber denen der Böden nicht überraschend und bestätigt die Befunde anderer Studien, in denen die Wasserhaltefähigkeit der Böden in der überwiegenden Anzahl ebenfalls erst durch die Anwendung höherer Biokohlgaben verbessert wurde (Tryon 1948; Kishimoto & Sugiura 1985; Gaskin *et al.* 2007; Karhu *et al.* 2011). Tryon (1948), Kishimoto & Sugiura (1985) und Gaskin (2007) verwendeten sogar $> 150 \text{ g Biokohle kg}^{-1}$ Boden, also über 500 t ha^{-1} . Doch solch hohe Gaben an Biokohle sind fernab realistischer landwirtschaftlicher Praxis, da sehr große Mengen an Biokohle bereitgestellt und mit schwerem Gerät mit dem Risiko erhöhter bodenmechanischer Belastung in die Böden eingebracht werden müssten. Anders als in unserer Studie setzte Karhu *et al.* (2011) viel größere Partikel ($< 10 \text{ mm}$) ein.

Brodowski *et al.* (2006), Liang *et al.* (2008) und Kimetu und Lehmann (2010) stellten fest, dass Anteile des schwarzen Kohlenstoffs (Black Carbon) in Aggregaten angereichert und nicht nur als freie organische Partikel vorgefunden werden. In unserem Experiment hatte das Einmischen der Biokohlen keinen signifikanten Effekt auf die Aggregatstabilität und -bildung (Mean Weight Diameter) und damit auf eine mögliche Stabilisierungen der organischen Substanzen (Six *et al.* 2002; Zimmermann *et al.* 2007) in den Böden. Im Gegensatz zu den in unserer Studie untersuchten Effekten auf die Aggregation innerhalb von 826 Tagen nach dem Einmischen frischer Biokohlen, untersuchten Brodowski *et al.* (2006) und Liang *et al.* (2008) Böden ohne gezielte, vorherige Einmischung von Biokohle oder Böden mit lang zurückliegenden Biokohlezugaben. In der Studie von Kimetu und Lehmann (2010) zeigte sich

erst nach 20 Jahren der Biokohleeinmischung eine erhöhte Okklusion von Biokohlen-C in die untersuchten Bodenaggregate. Dass schwer abbaubare organische Substanz längere Zeit braucht, um in Aggregate eingebunden zu werden, haben auch de Bronick & Lal 2005 festgestellt.

4.4.3 Beeinflusste Bodeneigenschaften

Der Vergasungskoks enthielt 100 g Asche kg^{-1} Biokohle, die basisch wirksam ist (Demeyer *et al.* 2001) und nach dem Einmischen zu einer Erhöhung des pH-Wertes führte (Ohno & Erich 1990). Die Holzkohle enthielt 20 g Asche kg^{-1} Biokohle und erhöhte die pH-Werte nur in den Versuchen mit hohen Gaben an Holzkohle im schluffigen Boden (100 g Biokohle kg^{-1} Boden). Prinzipiell können auch geringe Gaben an Holzkohle ($< 25 \text{ g kg}^{-1}$ Boden) die Boden pH-Werte erhöhen, jedoch wurde dies v.a. für tropische Standorte berichtet, wie Kimetu *et al.* (2008), Rondon *et al.* (2007) und Novak *et al.* (2009) ausführen. Die frische Flash-Pyrolyse Kohle aus Fichtenholz (*Picea spec.*) aus unserer Studie enthält zudem organische Säuren (Mohan *et al.* 2006; Mullen & Boateng 2008), was zu einer Erniedrigung der pH-Werte beigetragen haben könnte. Die Produktionsprozesse der Biokohlen wirkt sich demnach auf die Säurewirkung der Biokohlen im Boden aus: Vergasung und langsame Pyrolyse führen zu Aschen in den Biokohlen die den pH-Wert anheben, während Biokohlen aus schnellen Pyrolyseprozessen den pH sogar absenken können.

Mit der Veränderung der pH-Werte kann sich, anders als die potenzielle KAK, die effektive KAK der Böden ändern. So führte in tropischen Böden das Einmischen steigender Mengen an Holzkohle (15, 24, 100 g kg^{-1} Boden) zu signifikant höheren effektiven Kationenaustauschkapazitäten (Lehmann *et al.* 2003; Yamato *et al.* 2006; Kimetu *et al.* 2008). In unseren Versuchen stieg die effektive Kationenaustauschkapazität nur nach der Zugabe von ungewaschenem Vergasungskoks in beiden Böden. Die hier beschriebenen Erhöhungen der effektiven Kationenaustauschkapazitäten können nicht vollständig auf erhöhte pH-Werte zurückgeführt werden, da auch die hohen Gaben an Holzkohle (100 g kg^{-1} Boden) und die des gewaschenen Vergasungskokses zwar zu höheren pH-Werten führten, aber die effektive Kationenaustauschkapazität nicht beeinflussten. Auch van Zwieten *et al.* (2010) haben nach dem Einmischen steigender Mengen einer sehr aschearmen Biokohle in einen Sand keine Erhöhung der effektiven Kationenaustauschkapazität festgestellt. Nach Gillman (1985) soll die Zugabe von organischem Material zu Böden deren Ladungsnulldpunkt senken. Dies

könnte in dieser Studie jedoch nur nach dem Einmischen von Flash-Pyrolyse Kohle eine Ursache sein (Tab. 2); die Ladungsnullpunkte der Holzkohle und des Vergasungskoks waren denen der Böden sehr ähnlich (Scheffer & Schachtschabel 1998).

Glaser *et al.* (2002) wiesen darauf hin, dass zwischen Wirkungen unterschieden werden sollte, die sich einerseits auf die Biokohlen selbst und andererseits auf die mitgeführten Aschen zurückführen lassen. Die Aschen enthalten Nährsalze (Ohno & Erich 1990; Demeyer *et al.* 2001), welche unterschiedlich schnell in die Bodenlösung freigesetzt werden können (Ohno & Erich 1990). Kalium aus Aschen löst sich schnell und geht nach Ohno und Erich (1990) proportional zur Menge der applizierten Asche in Lösung. Auch Mg wird aus der Asche in die Bodenlösung überführt. Es ist aber je nach elementarer Zusammensetzung der Aschen (Lehmann *et al.* 2003; Rondon *et al.* 2007; Novak *et al.* 2009) und der in den Böden resultierenden Äquivalentverhältnissen von K, Mg und Ca in unterschiedlichen Mengen verfügbar (Ohno & Erich 1990; Scheffer & Schachtschabel 1998). Das P aus den Aschen wird langsam gelöst und im Boden an Al- und Fe-Oxiden spezifisch gebunden (Ohno & Erich 1990). Es kann pflanzenverfügbar sein, wenn die zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze nahezu oder vollständig gesättigt sind. Dies scheint bei Novak *et al.* (2009) ab der Applikationsmenge von 20 g kg⁻¹ (Oxisol; 0, 5, 10, 20 g kg⁻¹ Boden) aufzutreten und bei Rondon *et al.* (2007) wird dieser Punkt selbst bei der höchsten Gabe von 90 g kg⁻¹ (Oxisol) nicht erreicht.

Der aschereiche Vergasungskoks erhöhte in unserem Experiment dementsprechend in beiden Böden vorübergehend die Gehalte an verfügbarem K, P und Mg. Und selbst der mit Wasser gewaschene Vergasungskoks erhöhte noch die Gehalte an verfügbarem P und Mg. In anderen Studien, in denen unterschiedliche Mengen an Holzkohle aus Hartholz (5,0 bis 90 g kg⁻¹ Boden) in Oxisole gemischt wurde, sind mit steigenden Applikationsmengen ebenfalls höhere Gehalte an verfügbarem K festgestellt worden (Lehmann *et al.* 2003; Rondon *et al.* 2007; Novak *et al.* 2009). Nur Holzkohle aus Nadelholz (50, 100 g kg⁻¹ Boden) hatte keinen signifikanten Effekt auf die Gehalte an verfügbarem K in Oxisolen (Gaskin *et al.* 2010), was dem geringen Effekt der Flash-Pyrolyse Kohle aus Nadelholz auf die Gehalte an verfügbarem K in unserer Studie gleich kommt. Im Gegensatz dazu stellten wir eine signifikante Erhöhung der pflanzenverfügbaren P-Gehalte ähnlich Novak *et al.* (2009) erst zeitlich verzögert fest (nach einer Zeit von 123 Tagen, (67 Tage bei Novak *et al.* 2009), was die geringeren Löslichkeit des Phosphors widerspiegelt. Durch Biokohle-Applikation ist also eine bessere

Nährstoffversorgung auch von Böden der gemäßigten Breiten möglich, jedoch nur, weil mit der Biokohle die Böden mit Asche gedüngt werden. Dies ist trivial und nicht dem positiven Effekt des mit den Biokohlen verbundenen C-Sequestrationspotentials zuzuordnen. Zu dem sind, wie unten diskutiert und wie die Abbildungen 12 und 13 zeigen, die Düngeeffekte nicht von langer Dauer.

Vor dem Hintergrund der Nutzung der Biokohlen als Bodenhilfsstoff dürfen den Böden nach DüMV (2008) zusätzliche Nährstoffe nur in begrenzter Menge zugeführt werden. Demnach sind Anwendungen von Bodenhilfsstoffen nur bis zu einer maximale P_2O_5 -Gabe von 30 kg ha^{-1} (14 kg P ha^{-1}) und pro Anwendung möglich. Das bedeutet für die Anwendung des Vergasungskoks als Bodenhilfsstoff eine Beschränkung der maximalen Gaben auf ca. $10 \text{ t Vergasungskoks ha}^{-1}$ pro Anwendung. Im Sinne der DüMV (2008) spielt es dabei keine Rolle, welcher Anteil des P löslich ist, sondern wie viel P potentiell enthalten ist. Es wird deutlich, dass die in den Biokohlen enthaltene Asche deren Nutzung als Bodenhilfsstoff ausschließen kann. Die im Überschuss vorhandene Asche ließe sich entfernen, was aber mit einigen Nachteilen, z.B. zusätzliche Kosten und Abfälle, verbunden wäre.

Der primär im Ausgangsmaterial enthaltene N entweicht bei der Pyrolyse zum Teil als NO_x aus dem Feststoff (Antal & Grønli 2003; Lang *et al.* 2005), aber wie in Tabelle 4 dargestellt, können Biokohlen nach der Pyrolyse im Verhältnis zu ihren C-Gehalten noch nennenswerte N-Gehalte aufweisen. Die C/N-Verhältnisse von Biokohlen aus Holz in anderen Studien bewegten sich zwischen 250 bis 550 (Libra *et al.* 2010; Lehmann *et al.* 2011). In dieser Studie sind die N-Gehalte in beiden Böden nach dem Einmischen der drei Biokohlen, dem gewaschenen Vergasungskoks und den hohen Gaben an Holzkohle signifikant angestiegen. Dies wurde auch in Studien von Lehmann *et al.* (2003), Rondon *et al.* (2007, für nicht N-fixierende Kultur) und Gaskin *et al.* (2010) nach dem Einmischen unterschiedlicher Biokohlen aus Holz ($30 - 100 \text{ g kg}^{-1}$ Boden) in Oxisole festgestellt. Da die in dieser Studie verwendeten Biokohlen ebenfalls sehr große C/N-Verhältnisse von > 250 hatten, ist eine Immobilisierung von N durch Mikroorganismen infolge der Einmischung dieser Kohlen denkbar (Kuzyakov *et al.* 2000; Atkinson *et al.* 2010; Sohi *et al.* 2010). Ogawa (1994) konnte zeigen, dass nach dem Einmischen von Biokohlen in verschiedene Böden die Bakterienanzahl anstieg und auch die der N-fixierenden Bakterien zunahm. Prinzipiell kann so eine vorübergehende N-Limitierung auch zu den beobachteten Ertragseinbußen beitragen.

4.4.4 Zeitliche Veränderungen der Bodeneigenschaften nach Biokohle-Applikationen

Innerhalb des ersten Jahres fielen die pH-Werte in den Mischungen mit dem Vergasungskoks und der Holzkohle im Sand temporär ab. Auch Kishimoto und Sugiura (1985) stellten fest, dass die pH-Werte von einem tonigen Lehm mit 200 g Biokohle kg^{-1} über einen Zeitraum von drei Jahren stärker sinken als diejenigen der Kontrollen. Dies liegt daran, dass leicht lösliche Salze (K- und Na-Salze) ausgewaschen werden. Längerfristig puffern dann Ca- und Mg-Karbonate den pH-Abfall (Demeyer *et al.* 2001). Nach Demeyer *et al.* (2001) können vor allem K-Salze sehr schnell gelöst werden, dagegen sind Ca/Mg-Karbonate für mehr als drei Jahre in den Böden nachweisbar. Die von uns beobachtete zeitlich versetzte Freisetzung von verfügbarem K und Mg in den Böden spiegelt die Lösung aus den Aschen wieder (s.a. Ohno & Erich 1990; Demeyer *et al.* 2001). Mit zunehmender Lösung von Salzen stellten Novak *et al.* (2009) nach 67 Tagen ebenfalls signifikant höhere Gehalte an verfügbarem K, aber geringere Mengen an Mg fest. Auch in einem zweijährigen Versuch von Gaskin *et al.* (2010), bei dem Biokohle aus Kiefernholz in Oxisole (50, 100 g Biokohle kg^{-1}) gemischt wurde, sind die Gehalte an verfügbarem K nur im ersten Jahr erhöht, im zweiten Jahr aber geringer als in der Kontrolle (Haupteffekte der RM-MANOVA nicht signifikant, 0-15 cm, ohne Düngung). Der Düngeneffekt durch die Asche der Biokohlen wirkt damit nur temporär und ist nicht nachhaltig.

Nachhaltig erhöht waren nach drei Jahren die Gehalte an P und N. Doch wie oben angedeutet, ist das Phosphat in Holzaschen vorwiegend in Alumino-Silikaten und nicht in Karbonaten gebunden (Tab. 5, Demeyer *et al.* 2001), also schlecht verfügbar. Die Zugaben von Biokohlen mit hohen C/N-Verhältnissen können kurzfristig verfügbares N immobilisieren (z.B. Sohi *et al.* 2010). Auch der zusätzliche N wird von den Pflanzen nicht zwingend genutzt, wie nachfolgende Pflanzenanalysen zeigten.

4.4.5 Einfluss der Biokohle-Applikationen auf die Pflanzen

Die Erfahrungen aus verschiedenen Studien, dass die Nutzung von Biokohlen die landwirtschaftlichen Erträge signifikant steigern können, wurden von Glaser *et al.* (2002), Sohi *et al.* (2010), Verheijen *et al.* (2010) zusammengefasst. Diese Studien beziehen sich jedoch in der Überzahl auf Versuche in tropischen Regionen mit stark verwitterten Böden und es wurden in der Mehrzahl der Studien Leguminosen genutzt, die auf solchen Böden nach

Biokohleapplikationen höhere Erträge als nicht-N-fixierende Pflanzen erbringen (Rondon *et al.* 2007).

In unseren Versuchen mit 15 g Biokohle kg⁻¹ Boden konnten keine Effekte auf Ertrag und Eigenschaften von Mais festgestellt werden (Tab. 17). Und in den Versuchen mit 100 g Holzkohle kg⁻¹ Schluff wurden sogar geringere Erträge erzielt (Tab. 20). Eine eigene, stärker fokussierte Literaturrecherche zeigte, dass Versuche mit Mais und Weizen als Testpflanzen und Biokohle-Applikationen von 1,5 bis 50 t ha⁻¹ im Mittel keine Steigerung der Biomasse- und Kornerträge erzielten (Anhang: Tab. 4.3.3.I). Auch Jeffery *et al.* (2011) stellten nach einer umfassenden Meta-Analyse keine signifikant höheren Maiserträge auf subtropisch-tropischen Böden nach Zugabe unterschiedlicher Mengen Biokohle fest. Die allgemeine Vorstellung, mit Biokohlen landwirtschaftliche Erträge grundsätzlich zu steigern, muss somit revidiert und differenziert werden. Offenbar kann der Anbau wichtiger Kulturpflanzen wie Mais und Weizen weder in den tropischen, noch in den gemäßigten Breiten durch die Nutzung von Biokohlen signifikant gesteigert werden.

In unserem Versuch mit unterschiedlichen Mengen applizierter Holzkohle verringerten sich vor allem ab dem zweiten Jahr die Erträge auf den Mischungen mit hohen Gaben an Holzkohle, was auf Ungleichgewichte zwischen den verschiedenen pflanzenverfügbaren Nährstoffen schließen lässt. Nach dem Einmischen der Holzkohle stiegen die Gehalte an verfügbarem K enorm an, da sich K-haltige Salze schnell aus der Asche der Holzkohle lösten. Dennoch wird dieses K nicht bevorzugt in die Pflanzen eingelagert (Abb. 17). Gravierender ist vermutlich die Tatsache, dass vor allem die N-Gehalte in den Pflanzen relativ zu den anderen Nährelementen und C sinken (Abb. 17), und dies trotz gleichbleibender Gehalte an Boden-N. Dies stützt oben angesprochene These, dass Mikroorganismen verfügbare N-Spezies immobilisieren. Es besteht also zur Wahrung maximaler Erträge nach Biokohle-Applikationen ein zusätzlicher Bedarf an N-Düngung (Jeffery *et al.* 2011; Nelson *et al.* 2011), mit allen hiermit verbundenen Nachteilen, z.B. der induzierten Klimagasentwicklung (N₂O).

Bisherige Studien mit Biokohlen enthalten kaum Informationen bezüglich der Effizienz der Wasserausnutzung der dort angebauten Pflanzen. Jedoch ist in einer Studie untersucht worden, wie die Wasserausnutzung von Mais durch Biokohle aus Rinderdung verändert wird (Uzoma *et al.* 2011). Mit zunehmender Applikationsmenge stellten Uzoma *et al.* (2011) eine Verbesserung der Wasserausnutzung fest. Da sich Biokohle aus Rinderdung stark von denen

aus Holz unterscheidet (Libra *et al.* 2010; Uzoma *et al.* 2011), können diese Ergebnisse jedoch nur bedingt mit denen aus unserer Studie verglichen werden. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der Maisbiomasse ergaben in dieser Studie keine Hinweise auf Wasserstress, aber auch keine Hinweise auf eine bessere Wasseraufnahme, was mit den unbeeinflussten $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen begründet werden kann (Dawson *et al.* 2002). Nach Dawson *et al.* (2002) und Dercon *et al.* (2006) zeigen verringerte $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse an, dass geringere Anteile des schwereren C-Isotops (^{13}C) in das Pflanzenmaterial eingebaut wurden, was auf eine geringere Wasserausnutzung (Wasserstress) schließen lässt. Anscheinend führen Biokohlen aus Holz nicht zu einer verringerten Wasserausnutzung in Böden gemäßiger Breiten, daher könnten solche Biokohlen in trockeneren Regionen (z.B. Ostdeutschland) mit schnell dränenden Böden zur Aufrechterhaltung der Effizienz der Wasserausnutzung eingesetzt werden.

Die zu Beginn des Versuches beobachtete Keimhemmung der Maiskörner in Mesokosmen mit Flash-Pyrolyse Kohle lässt sich wahrscheinlich auf leicht abbaubare oder lösliche organische Verbindungen zurückführen, die mit der Flash-Pyrolyse Kohle in den Boden eingebracht wurden (Deenik *et al.* 2010). Das Biokohlen lösliche und/oder schnell mineralisierbare organische Komponenten enthalten können, die durchaus phytotoxisch wirken haben schon Joseph *et al.* (2010) festgestellt. Vor diesem Hintergrund ist eine unmittelbare Ausbringung von Biokohlen aus Flash-Pyrolyse abzuraten, und wenn nur nach einer Vorbehandlung.

4.5 Schlussfolgerung

Biokohlen enthalten refraktären, sog. schwarzen C (Black Carbon), der nach der Applikation in Böden der gemäßigten Breiten über einen Zeitraum von mindestens drei Jahren stabil ist. Dieser BC wird bei der Verkohlung von Biomasse gebildet und erhält durch verschiedene Verkohlungsarten individuelle molekulare Eigenschaften. Diese Eigenschaften lassen sich mittels molekularer Biomarker, wie z.B. mit den BPCA-Mustern, sehr gut abbilden. In Abhängigkeit der verschiedenen Verkohlungsarten (langsame und schnelle Pyrolyse, Vergasung) unterscheiden sich die BPCA-Muster deutlich voneinander und sind in den Böden über drei Jahre zweifelsfrei wiederzufinden.

Biokohlen aus Holz enthalten einen sehr großen Anteil an C, aber nur sehr wenig N. Die sich daraus ergebenden hohen C/N-Verhältnisse führen dazu, dass nach der Applikation dieser Biokohlen N in den Böden immobilisiert wird. Die Biokohleapplikation sollte also nicht ohne zeitgleiche N-Düngung erfolgen.

In den Biokohlen ist frei verfügbare Asche enthalten, so dass sich nach Applikation der Kohlen vorübergehend die Gehalte an K, Mg und P in den Böden erhöhen. Doch da diese Nährstoffe unterschiedlich in den Aschen gebunden sind, werden die größten Mengen an K, Mg und P zeitlich versetzt in die Bodenlösung abgegeben und zwar in der Reihenfolge K → Mg → P. In der Summe sind pflanzenphysiologisch ungünstige Nährstoffverhältnisse in den Böden möglich. Die dadurch hervorgerufenen Ertragsrisiken müssen durch gezielte Düngung ausgeglichen werden. Um in unserem Versuch höhere Erträge zu erzielen, hätten wahrscheinlich zusätzliche Düngergaben ohne K erfolgen müssen. Ziel dieses Versuches war es, zu prüfen wie sich die Pflanzen unter den gleichen Bedingungen entwickeln. Es stellt sich so die Frage, ob zusätzliche Düngergaben (z.B. NPMg) nicht dem Gedanken der C-Sequestration (Woolf *et al.* 2010) entgegenstehen, da für die Produktion und den Transport dieser Dünger CO₂-Äquivalente gegengerechnet werden müssten, und da insbesondere die N-Düngung zu einer Freisetzung von N₂O führen wird, welches ein über 300 Mal stärkeres Erwärmungspotential wie CO₂ hat (IPCC 2007).

Den großen Optimismus, der sich aus Visionen von Biokohleapplikationen in Böden unserer Breiten zunehmend verbreitet, können wir damit auf Basis der hier vorgelegten Projektbefunde nicht teilen.

5 Über das Projekt hinausgehende Arbeiten und Ausblick

Eine der wichtigsten Anwendungen von porösem Kohlenstoff findet seit langem im Rahmen der Reinigung von Wasser statt (Libra *et al.* 2010). Dazu werden die Holzkohlen technisch aktiviert, wozu chemische als auch physikalische Technologien genutzt werden (Shen *et al.* 2008; Shafeeyan *et al.* 2010). Das Aktivieren von Biokohlen trägt zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei und soll die Oberflächenchemie der Holzkohlen modifizieren (z.B. Anreicherung von funktionellen Gruppen). Da wir in den bislang dargestellten Arbeiten keinen Hinweis auf rasche Veränderungen der Biokohlen im Boden fanden, stellte sich die Frage, ob sich ggf. positive Effekte technisch durch eine Aktivierung der Biokohlen erzwingen lassen. Uns erschien diese Frage auch deshalb relevant, weil wir von Firmen wissen, die über eine Patentierung derartiger Verfahren nachdenken.

Biokohlen können prinzipiell chemisch aktiviert werden, was aber mit zusätzlichen Kosten verbunden ist. Nachteilig bei der chemischen Aktivierung ist zudem der Anfall von giftigen Abfällen (Zhang *et al.* 2004). In einer zusätzlichen, über das eigentliche Projekt hinausgehenden Studie haben wir deshalb Biokohlen aus Holz mit heißem Wasserdampf physikalisch aktiviert und in Böden eingearbeitet (0, 2, 10 und 15 g Biokohle kg⁻¹). Diese Arbeiten erfolgten in Kooperation mit dem ehemaligen Institut für Kohleforschung (Coking, Briquetting and Thermal Waste Treatment Group) der RWTH Aachen. Ziel war vor allem zu untersuchen, ob die Aktivierung der Biokohle mit Wasserdampf die Nährstoffretention in Böden und die Nährstoffaufnahme durch Pflanzen relativ zur nicht-aktivierten Biokohle positiv beeinflusst. Zu diesem Zweck installierten wir Mikrokosmen mit sandigem und schluffigem Böden, in die wir unterschiedliche Mengen (2,0; 7,5 oder 15,0 g kg⁻¹) feiner (<2 mm) oder grober Biokohle-Partikel (2 bis 10 mm) aus Buchenholz (*Fagus spec.*) einmischten. Nach einer anfänglichen Düngung (NPK) wurden Asche und überschüssige Nährstoffe mit Wasser ausgelaugt und die Mikrokosmen mit Weidelgras (*Lolium multiflorum ssp. Italicum*) bepflanzt und über 142 Tage kultiviert. Danach wurden die Sickerwässer, die Boden- und Pflanzenproben auf deren Nährstoffgehalte analysiert. Die Ergebnisse zeigten, dass Biokohlezugaben von ≤ 15 g kg⁻¹ Böden die Gehalte an verfügbarem P und N in den Böden erhöhten, aber deren Aufnahme in die Pflanzen reduzierten. Die Biomasserträge blieben somit unverändert. Allerdings bewirkte die Aktivierung einen reduzierten Austrag an P und N (nicht im Sand) mit dem Sickerwasser (Borchard *et al.* submitted). Diese Befunde deuten also

darauf hin, dass Biokohlen eine potentielle Verwendung im Boden- und Grundwasserschutz finden könnten. Aber weitere Studien sind notwendig, um z.B. den N-Verlust in Sanden mit Bezug zur potentiell verbesserten Wasserretention (Libra *et al.* 2010; Verheijen *et al.* 2010) näher untersuchen zu können.

Die Auswirkungen der Einmischung von Biokohlen in Böden auf das Umweltverhalten und die Wirksamkeit von organischen Stoffen wie Pflanzenschutzmittel sind noch unklar. Biokohlen können aufgrund ihres hoch aromatischen Anteils an Black Carbon und den großen spezifischen Oberflächen wirksamer als Böden unpolare organische Moleküle adsorbieren (Yam *et al.* 1990; Smernik 2009; Kookana 2010), was wiederum zu potenziellen Anwendungen von Biokohlen im Gewässerschutz führen könnte. Doch wie Kookana (2010) zeigte, können schon relativ kleine Mengen frischer Biokohle (0,5 g Biokohle kg⁻¹Boden) die Verfügbarkeit solcher organischer Verbindungen einschränken und damit deren Wirkung hemmen. Im Ergebnis wären dann höhere Pflanzenschutzmitteldosen notwendig, was nicht gerade das Ziel einer Gewässerschutzmaßnahme sein kann.

In Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich haben wir die Beeinflussung der Verfügbarkeit organischer Stoffe in einem mit Biokohle und Aktivkohle angereicherten Atrazin-adaptierten Boden untersuchen können (Jablonowski *et al.* eingereicht). Die Ergebnisse der 88-tägigen Inkubationsstudie zeigten, dass ab Biokohlezugaben von > 10 g Biokohle kg⁻¹ die Mineralisation des Atrazins signifikant gehemmt wird, jedoch im Vergleich zur Mineralisation in den Kontrollen nur um 9% sanken. Dagegen führte die Einmischung von Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 730 m² g⁻¹ (3-mal so groß wie die der Biokohle) zu einer fast vollständigen Hemmung der Atrazin-Mineralisation. Wenn die Biokohle und Aktivkohle jedoch mit in Ethanol gelöstem Atrazin angereichert wurden, führte dies nach deren Bodenapplikation zu einer fast vollständigen Hemmung der Mineralisation des in beiden Kohlen enthaltenen Atrazins. Offenbar sind für die Beeinflussung der Verfügbarkeit von unpolaren organischen Stoffen die spezifische Oberfläche und die Porosität von besonderer Bedeutung. Eine mögliche Folge ist die oben angesprochene Hemmung der Wirkung von Pflanzenschutzmitteln, die direkt auf Böden appliziert werden.

Eine weitere Möglichkeit sich die Vorteile von Biokohlen zu Nutze zu machen, besteht darin sie als Zuschlagstoff bei Kompostierungen oder Fermentationen (Factura *et al.* 2010) zu verwenden. In einer Diplomarbeit, welche in Kooperation mit dem Organischen Landbau der

Universität Bonn durchgeführt wurde, haben wir Biokohlen kompostiert. Die Ergebnisse zeigten, dass die Biokohlen nährstoffhaltigen Sickersäfte aufnehmen und sich die Oberflächen der Biokohlen chemisch verändern (Prost *et al.* in prep.). Diese Modifikation führte zu einer bis zu 4-fachen Erhöhung der potentiellen Kationenaustauschkapazität, ohne dass sich der Anteil an Black Carbon veränderte (Prost *et al.* in prep.). Offenkundig trägt Biokohle zur Minderung von Nährstoffausträgen aus Kompostierungsprozessen bei, ohne selbst zu CO₂ mineralisiert zu werden. Die Kompostierung fördert jedoch die Anreicherung von funktionellen Gruppen an den Oberflächen von Biokohlepartikeln, d.h., die Kompostierung ermöglicht eine biologische Aktivierung bzw. Funktionalisierung der Biokohlen.

Zusammenfassend gilt, dass die reine Applikation von Biokohlen in Böden unserer Breiten nicht ohne weiteres empfohlen werden kann. Denn es gibt Risiken durch überhöhte Aschgehalte, keimhemmende Stoffe, Nährstoffungleichgewichte und Ertragsausfälle. Positive Effekte für den Klimaschutz sind zu hinterfragen, da Transportkosten und Spurengasemissionen durch evtl. erhöhten Düngebedarf die Effekte einer C-Sequestration konterkarieren können. Dennoch könnten Biokohlen sehr wohl Anwendung als Bodenhilfsstoffe finden, dies jedoch mit sehr spezifischen und klar definierten Funktionen. Das können Filter- oder Speicherfunktionen sein, wobei Biokohlen mit großen spezifischen Oberflächen und einem hohen Anteil an refraktärem C hier möglicherweise von Vorteil sind.

Referenzen

- Amelung, W., S. Brodowski, A. Sandhage-Hofmann & R. Bol (2008). Combining Biomarker with Stable Isotope Analyses for Assessing the Transformation and Turnover of Soil Organic Matter. *Advances in Agronomy* **100**: 155-250.
- Anderson, M. J. (2001). A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral Ecology* **26**(1): 32-46.
- Antal, M. J. & M. Grønli (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**(8): 1619-1640.
- Asadullah, M., S. Zhang & C.-Z. Li (2010). Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes. *Fuel Processing Technology* **91**(8): 877-881.
- Asai, H., B. Samson, H. Stephan, K. Songyikhangsuthor, K. Homma, Y. Kiyono, Y. Inoue, T. Shiraiwa & T. Horie (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research* **111**(1-2): 81-84.
- Atkinson, C., J. Fitzgerald & N. Hipps (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil* **337**(1): 1-18.
- Baldock, J. A. & R. J. Smernik (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally, altered *Pinus resinosa* (Red Pine) wood. *Organic Geochemistry* **33**(9): 1093-1109.
- Beaton, J. D., H. B. Peterson & N. Bauer (1960). Some aspects of phosphate adsorption by charcoal. *Soil Science Society Proceedings*: 340-346.
- Beesley, L., E. Moreno-Jiménez & J. L. Gomez-Eyles (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution* **158**(6): 2282-2287.
- Biniak, S., M. Pakuła, G. S. Szymański & A. Świątkowski (1999). Effect of Activated Carbon Surface Oxygen- and/or Nitrogen-Containing Groups on Adsorption of Copper(II) Ions from Aqueous Solution. *Langmuir* **15**(18): 6117-6122.

- Biniak, S., A. Swiatkowski & M. Pakula (2001). Electrochemical Studies of Phenomena at Active Carbon - Electrolyte Solution Interfaces. *Chemistry and Physics of Carbon* **27**: 125-225.
- BioAbfIV (1998). (Bioabfallverordnung) Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden, Zuletzt geändert durch § 11 Abs, 1 V v, 26,11,2003 I 2373.
- Bird, M. I., P. L. Ascough, I. M. Young, C. V. Wood & A. C. Scott (2008). X-ray microtomographic imaging of charcoal. *Journal of Archaeological Science* **35**(10): 2698-2706.
- Blackwell, P., E. Krull, G. Butler, A. Herbert & Z. Solaiman (2010). Effect of banded biochar on dryland wheat production and fertiliser use in south-western Australia: an agronomic and economic perspective. *Soil Research* **48**(7): 531-545.
- BLAG (1993). Umweltpolitik - 2, Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Bonn.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **32**(5): 759-769.
- Borchard, N., A. Wolf, V. Laabs, R. Aeckersberg, H. W. Scherer, A. Möller & W. Amelung (submitted). Physical activation of biochar and its meaning for soil fertility and nutrient leaching – a greenhouse experiment. *Soil Use and Management*.
- Bornemann, L., G. Welp, S. Brodowski, A. Rodionov & W. Amelung (2008). Rapid assessment of black carbon in soil organic matter using mid-infrared spectroscopy. *Organic Geochemistry* **39**(11): 1537-1544.
- Bourke, J., M. Manley-Harris, C. Fushimi, K. Dowaki, T. Nunoura & M. J. Antal (2007). Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**(18): 5954-5967.
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* **277**(1): 1-18.
- Braida, W. J., J. J. Pignatello, Y. Lu, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark & B. Xing (2002). Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles. *Environmental Science & Technology* **37**(2): 409-417.

- Brewer, C. E., K. Schmidt-Rohr, J. A. Satrio & R. C. Brown (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **28**(3): 386-396.
- Bridgwater, A. V. (1994). *Advances in thermochemical biomass conversion*. London, New York, Blackie Academic & Professional.
- Bridgwater, A. V. & J. L. Kuester (1988). *Research in thermochemical biomass conversion*. London, New York, Elsevier Applied Sciences.
- Bridgwater, A. V., D. Meier & D. Radlein (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* **30**(12): 1479-1493.
- Bridgwater, A. V. & G. V. C. Peacocke (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **4**(1): 1-73.
- Brodowski, S. (2005). Origin, function, and reactivity of black carbon in the arable soil environment. Dissertation Dissertation, University Bonn.
- Brodowski, S., W. Amelung, L. Haumaier, C. Abetz & W. 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. *Geoderma* **128**(1-2): 116-129.
- Brodowski, S., W. Amelung, L. Haumaier & W. Zech (2007). Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. *Geoderma* **139**(1-2): 220-228.
- Brodowski, S., B. John, H. Flessa & W. Amelung (2006). Aggregate-occluded black carbon in soil. *European Journal of Soil Science* **57**(4): 539-546.
- Brodowski, S., A. Rodionov, L. Haumaier, B. Glaser & W. Amelung (2005). Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. *Organic Geochemistry* **36**(9): 1299-1310.
- Brown, R. (2009). Biochar production technology. *Biochar for environmental management - Science and technology*. J. Lehmann and S. D. Joseph. London, earthscan: 127-146.
- Cao, X., L. Ma, B. Gao & W. Harris (2009). Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environmental Science & Technology* **43**(9): 3285-3291.
- Cazorla-Amorós, D., J. Alcañiz-Monge & A. Linares-Solano (1996). Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption. *Langmuir* **12**(11): 2820-2824.
- Chan, K. Y., L. Van Zwieten, I. Meszaros, A. Downie & S. Joseph (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Soil Research* **45**(8): 629-634.

- Chan, K. Y., L. Van Zwieten, I. Meszaros, A. Downie & S. Joseph (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Research* **46**(5): 437-444.
- Cheng, C.-H., J. Lehmann & M. H. Engelhard (2008). Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(6): 1598-1610.
- Cheng, C.-H., J. Lehmann, J. E. Thies, S. D. Burton & M. H. Engelhard (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry* **37**(11): 1477-1488.
- Clough, T. J. & L. M. Condon (2010). Biochar and the Nitrogen Cycle: Introduction. *Journal of Environmental Quality* **39**: 1218-1223.
- Cornelissen, G., Ö. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans & P. C. M. van Noort (2005). Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology* **39**(18): 6881-6895.
- Cross, A. & S. P. Sohi (2011) The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status. *Soil Biology and Biochemistry*, 1-8 DOI: doi:10.1016/j.soilbio.2011.06.016.
- Dawson, T. E., S. Mambelli, A. H. Plamboeck, P. H. Templer & K. P. Tu (2002). Stable isotopes in plant ecology. *Annual Review of Ecology and Systematics* **33**: 507-559.
- Deenik, J. L., A. T. McClellan & G. Uehara (2009). Biochar volatile matter content effects on plant growth and nitrogen transformation in a tropical soil. *Western Nutrient Management Conference*. Salt Lake City. **8**: 26-31.
- Deenik, J. L., T. McClellan, G. Uehara, M. J. Antal & S. Campbell (2010). Charcoal Volatile Matter Content Influences Plant Growth and Soil Nitrogen Transformations. *Soil Science Society of America Journal* **74**(4): 1259-1270.
- Demeyer, A., J. C. Voundi Nkana & M. G. Verloo (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* **77**(3): 287-295.
- Demirbaş, A. (2002). Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management* **43**(7): 897-909.

- Denef, K., J. Six, H. Bossuyt, S. D. Frey, E. T. Elliott, R. Merckx & K. Paustian (2001). Influence of dry–wet cycles on the interrelationship between aggregate, particulate organic matter, and microbial community dynamics. *Soil Biology and Biochemistry* **33**(12-13): 1599-1611.
- Dercon, G., E. Clymans, J. Diels, R. Merckx & J. Deckers (2006). Differential ¹³C isotopic discrimination in maize at varying water stress and at low to high nitrogen availability. *Plant and Soil* **282**(1): 313-326.
- DIN 18124 (1997). Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korndichte - Kapillarpyknometer, Weithalspyknometer, DIN Deutsches Institut für Normung.
- DIN 22155 (2006). PBodenbeschaffenheit - Gaschromatographische quantitative Bestimmung flüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe und ausgewählter Ether - Statisches Dampfraum-Verfahren, DIN Deutsches Institut für Normung.
- DIN 38407 (1991). Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie, DIN Deutsches Institut für Normung.
- DIN 38414 (1983). Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen, DIN Deutsches Institut für Normung.
- DIN 38414 (2002). Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion, DIN Deutsches Institut für Normung.
- DIN 51719 (1997). Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes, DIN Deutsches Institut für Normung.
- Downie, A., A. Crosky & P. Munroe (2009). Physical properties of biochar. *Biochar for environmental management - Science and technology*. J. Lehmann and S. D. Joseph. London, earthscan: 13-32.
- DüMV (2008). (Düngemittelverordnung) Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, zuletzt geändert durch Art, 1 V v, 14,12,2009 I 3905.
- Echeverría, J. C., M. T. Morera, C. Mazkiarán & J. J. Garrido (1998). Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution* **101**(2): 275-284.

- Eckmeier, E., R. Gerlach, E. Gehrt & M. W. I. Schmidt (2007). Pedogenesis of Chernozems in Central Europe — A review. *Geoderma* **139**(3-4): 288-299.
- Espitalié, J., J. L. Laporte, M. Madec, F. Marquis, P. Leplat, J. Paulet & A. Boutefeu (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **32**(1): 23-42.
- Factura, H., T. Bettendorf, C. Buzie, H. Pieplow, J. Reckin & R. Ottenpohl (2010). Terra Preta sanitation: re-discovered from an ancient Amazonian civilization - integrating sanitation, bio-waste management and agriculture. *Water Science & Technology* **61**(10): 2673-2679.
- Fellet, G., L. Marchiol, G. Delle Vedove & A. Peressotti (2011). Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere* **83**(9): 1262-1267.
- Forbes, M. S., R. J. Raison & J. O. Skjemstad (2006). Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment* **370**(1): 190-206.
- Fry, B. (2006). *Stable Isotope Ecology*, Springer.
- Gaskin, J. W., K. Harris, D. Lee, A. Speir, L. M. Morris, L. Ogden & K. C. Das (2007). Potential for pyrolysis char to affect soil moisture and nutrient status of loamy sand soil. Georgia Water Resources Conference, University of Georgia.
- Gaskin, J. W., R. A. Speir, K. Harris, K. C. Das, R. D. Lee, L. A. Morris & D. S. Fisher (2010). Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients, corn nutrient status, and yield. *Agronomy Journal* **102**: 623-633.
- Gillman, G. P. (1985). Influence of organic matter and phosphate content on the point of zero charge of variable charge components in oxidic soils. *Australian Journal of Soil Research* **23**: 643-646.
- Glaser, B., E. Balashov, L. Haumeier, G. Guggenberger & W. Zech (2000). Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. Oxford, ROYAUME-UNI, Elsevier.
- Glaser, B., A. Dreyer, M. Bock, S. Fiedler, M. Mehring & T. Heitmann (2005). Source Apportionment of Organic Pollutants of a Highway-Traffic-Influenced Urban Area in Bayreuth (Germany) Using Biomarker and Stable Carbon Isotope Signatures. *Environmental Science & Technology* **39**(11): 3911-3917.

- Glaser, B., L. Haumaier, G. Guggenberger & W. Zech (1998). Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry* **29**(4): 811-819.
- Glaser, B., J. Lehmann & W. Zech (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biology and Fertility of Soils* **35**(4): 219-230.
- Godfray, H. C. J., J. R. Beddington, I. R. Crute, L. Haddad, D. Lawrence, J. F. Muir, J. Pretty, S. Robinson, S. M. Thomas & C. Toulmin (2010). Food Security: The Challenge of Feeding 9 Billion People. *Science* **327**(5967): 812-818.
- Goldberg, E. D. (1985). *Black carbon in the environment: Properties and distribution*. New York, John Wiley & Sons Inc.
- Guo, J. & A. Lua (2000). Effect of heating temperature on the properties of chars and activated carbons prepared from oil palm stones. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **60**(2): 417-425.
- Gustafsson, O., T. D. Bucheli, Z. Kukulska, M. Andersson, C. Largeau, J. N. Rouzaud, C. M. Reddy & T. I. Eglinton (2001). Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochemical Cycles* **15**(4): 881-890.
- Hamer, U., B. Marschner, S. Brodowski & W. Amelung (2004). Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. *Organic Geochemistry* **35**(7): 823-830.
- Hammes, K., M. W. I. Schmidt, R. J. Smernik, L. A. Currie, W. P. Ball, T. H. Nguyen, P. Louchouart, S. Houel, Ö. Gustafsson, M. Elmquist, G. Cornelissen, J. O. Skjemstad, C. A. Masiello, J. Song, P. a. Peng, S. Mitra, J. C. Dunn, P. G. Hatcher, W. C. Hockaday, D. M. Smith, C. Hartkopf-Fröder, A. Böhmer, B. Lüer, B. J. Huebert, W. Amelung, S. Brodowski, L. Huang, W. Zhang, P. M. Gschwend, D. X. Flores-Cervantes, C. Largeau, J.-N. Rouzaud, C. Rumpel, G. Guggenberger, K. Kaiser, A. Rodionov, F. J. Gonzalez-Vila, J. A. Gonzalez-Perez, J. M. de la Rosa, D. A. C. Manning, E. López-Capél & L. Ding (2007). Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. *Global Biogeochem. Cycles* **21**(3): GB3016.
- Hammes, K., R. J. Smernik, J. O. Skjemstad, A. Herzog, U. F. Vogt & M. W. I. Schmidt (2006). Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza saliva*)

- and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. *Organic Geochemistry* **37**(11): 1629-1633.
- Hammes, K., R. J. Smernik, J. O. Skjemstad & M. W. I. Schmidt (2008). Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ¹³C NMR spectroscopy. *Applied Geochemistry* **23**(8): 2113-2122.
- Harward, M. E. & H. M. Reisenauer (1966). Reactions and movement of inorganic soil sulfur. *Soil Science* **101**(4): 326-335.
- Hilscher, A., K. Heister, C. Siewert & H. Knicker (2009). Mineralisation and structural changes during the initial phase of microbial degradation of pyrogenic plant residues in soil. *Organic Geochemistry* **40**(3): 332-342.
- Hockaday, W. C., A. M. Grannas, S. Kim & P. G. Hatcher (2007). The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**(14): 3432-3445.
- Hoffmann, G. (1991). *Methodenbuch - Die Untersuchung von Böden*. 1.
- IPCC (2007). *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment*
- Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, . S. Solomon, D. Qin, M. Manning et al. Cambridge, Cambridge University Press: 996.
- Iyobe, T., T. Asada, K. Kawata & K. Oikawa (2004). Comparison of Removal Efficiencies for Ammonia and Amine Gases between Woody Charcoal and Activated Carbon *Journal of Health Science* **50**(2): 148-153.
- Jablonowski, N. d., P. Zajkoska, J. D. Fernandez-Bayo, N. Borchard, R. Martinazzo, A. E. Berns, F. Meng, G. Hamacher & P. Burauel (eingereicht). Biochar-mediated ¹⁴C-atrazine mineralization in an atrazine-adapted soil. *Environmental Science & Technology*.
- Jeffery, S., F. G. A. Verheijen, M. van der Velde & A. C. Bastos (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **144**(1): 175-187.
- Joseph, S. D., M. Camps-Arbestain, Y. Lin, P. Munroe, C. H. Chia, J. Hook, L. van Zwieten, S. Kimber, A. Cowie, B. P. Singh, J. Lehmann, N. Foidl, R. J. Smernik & J. E.

- Amonette (2010). An investigation into the reactions of biochar in soil. *Australian Journal of Soil Research* **48**(7): 501-515.
- Kaiser, K. & W. Zech (1997). Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. *Soil Science Society of America Journal* **61**(1): 64-69.
- Kaiser, K. & W. Zech (1998). Soil dissolved organic matter sorption as influenced by organic and sesquioxide coatings and sorbed sulfate. *Soil Science Society of America Journal* **62**: 129-136.
- Kalkreuth, W., D. Brouillard & C. Roy (1986). Optical and chemical characterization of solid residues obtained from vacuum pyrolysis of wood (Aspen poplar). *Biomass* **10**(1): 27-45.
- Kaltschmitt, M., H. Hofbauer & H. Hartmann (2009). *Energie aus Biomasse*, Springer Berlin Heidelberg.
- Kammann, C., L. Grünhage, D. Busch, C. Müller, G. Dörger, K. Hanewald & T. Schmid (2010). Biokohle: Ein Weg zur dauerhaften Kohlenstoff-Sequestrierung? , Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- Karhu, K., T. Mattila, I. Bergström & K. Regina (2011). Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study *Agriculture, Ecosystems & Environment* **140**: 309-313.
- Keiluweit, M., P. S. Nico, M. G. Johnson & M. Kleber (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology* **44**(4): 1247-1253.
- Keith, A., B. Singh & B. P. Singh (2011). Interactive priming of biochar and labile organic matter mineralization in a smectite-rich soil. *Environmental Science & Technology*.
- Kemper, W. D. & R. C. Rosenau (1986). Aggregate stability and size distribution. *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. A. Klute, ASA, ASSA, Inc., Publisher: 425-442.
- Kimetu, J., J. Lehmann, S. Ngoze, D. Mugendi, J. Kinyangi, S. Riha, L. Verchot, J. Recha & A. Pell (2008). Reversibility of soil productivity decline with organic matter of differing quality along a degradation gradient. *Ecosystems* **11**(5): 726-739.
- Kimetu, J. M. & J. Lehmann (2010). Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents. *Soil Research* **48**(7): 577-585.

- Kishimoto, S. & G. Sugiura (1985). Charcoal as a soil conditioner. Symposium on Forest Products Research International Achievements and the Future, CSIR Conference Centre: Pretorai, National Timber Research Institute, South African Council for Scientific and Industrial Research.
- Kögel-Knabner, I., W. Amelung, Z. Cao, S. Fiedler, P. Frenzel, R. Jahn, K. Kalbitz, A. Kölbl & M. Schloter (2010). Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma* **157**(1-2): 1-14.
- Kolb, S. E., K. J. Fermanich & M. E. Dornbush (2009). Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils. *Soil Science of America Journal* **73**(4): 1173-1181.
- Kookana, R. S. (2010). The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research* **48**: 627-637.
- Kurth, V. J., M. D. MacKenzie & T. H. DeLuca (2006). Estimating charcoal content in forest mineral soils. *Geoderma* **137**(1-2): 135-139.
- Kuwagaki, H. & K. Tamura (1990). Aptitude of wood charcoal to a soil improvement and other non-fuel use. Mitigation and adaptation strategies for global change.
- Kuzyakov, Y., J. K. Friedel & K. Stahr (2000). Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry* **32**(11-12): 1485-1498.
- Kuzyakov, Y., I. Subbotina, H. Chen, I. Bogomolova & X. Xu (2009). Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biology and Biochemistry* **41**(2): 210-219.
- Lal, R. (2011). Sequestering carbon in soils of agro-ecosystems. *Food Policy* **36**: 33-39.
- Lang, T., A. D. Jensen & P. A. Jensen (2005). Retention of Organic Elements during Solid Fuel Pyrolysis with Emphasis on the Peculiar Behavior of Nitrogen. *Energy & Fuels* **19**(4): 1631-1643.
- Lee, J. W., M. Kidder, B. R. Evans, S. Paik, A. C. Buchanan III, C. T. Garten & R. C. Brown (2010). Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. *44*(20): 7970-7974.
- Lehmann, J. (2007). Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment* **5**(7): 381-387.
- Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature* **447**(7141): 143-144.

- Lehmann, J., J. Gaunt & M. Rondon (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11**: 395-419.
- Lehmann, J. & S. D. Joseph (2009). Biochar for environmental management: An introduction. *Biochar for environmental management - Science and technology*. J. Lehmann and S. D. Joseph. London, earthscan: 1-12.
- Lehmann, J., B. Liang, D. Solomon, M. Lerotic, F. Luizão, J. Kinyangi, T. Schäfer, S. Wirick & C. Jacobsen (2005). Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. *Global Biogeochem. Cycles* **19**(1): GB1013.
- Lehmann, J., M. C. Rillig, J. Thies, C. A. Masiello, W. C. Hockaday & D. Crowley (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry* **43**(9): 1812-1836.
- Lehmann, J., J. P. d. Silva, C. Steiner, T. Nehls, W. Zech & B. Glaser (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon Basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil* **249**: 343-357.
- Leon y Leon, C. A., J. M. Solar, V. Calemma & L. R. Radovic (1992). Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* **30**(5): 797-811.
- Liang, B., J. Lehmann, S. P. Sohi, J. E. Thies, B. O'Neill, L. Trujillo, J. Gaunt, D. Solomon, J. Grossman, E. G. Neves & F. J. Luizão (2010). Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. *Organic Geochemistry* **41**(2): 206-213.
- Liang, B., J. Lehmann, D. Solomon, J. Kinyangi, J. Grossman, B. O'Neill, J. O. Skjemstad, J. Thies, F. J. Luizão, J. Petersen & E. G. Neves (2006). Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal* **70**(5): 1719-1730.
- Liang, B., J. Lehmann, D. Solomon, S. Sohi, J. E. Thies, J. O. Skjemstad, F. J. Luizão, M. H. Engelhard, E. G. Neves & S. Wirick (2008). Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**: 6078-6096.
- Libra, J. A., K. S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N. D. Berge, Y. Neubauer, M.-M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern & K.-H. Emmerich (2010). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* **2**(1): 71-106.

- Lopez-Ramon, M. V., F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla & F. Carrasco-Marin (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* **37**(8): 1215-1221.
- Lou, X. F. & J. Nair (2009). The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions – A review. *Bioresource Technology* **100**(16): 3792-3798.
- Lowell, S., J. E. Shields, M. A. Thomas & M. Thommes (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Dordrecht, Kluwer Academic Publisher.
- Major, J., J. Lehmann, M. Rondon & C. Goodale (2010). Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* **16**(4): 1366-1379.
- Major, J., M. Rondon, D. Molina, S. Riha & J. Lehmann (2010). Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna Oxisol. *Plant and Soil* **333**(1): 117-128.
- Major, J., C. Steiner, A. Downie & J. Lehmann (2009). Biochar effects on nutrient leaching. *Biochar for environmental management - Science and technology*. J. Lehmann and S. D. Joseph. London, earthscan: 271-288.
- Manning, D. A. C. & E. Lopez-Capel (2009). Test Procedures for Determining the Quantity of Biochar within Soils *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. J. Lehmann and S. Joseph. London, UK Earthscan: 301-316.
- Márquez, C. O., V. J. Garcia, C. A. Cambardella, R. C. Schultz & T. M. Isenhardt (2004). Aggregate-Size Stability Distribution and Soil Stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **68**(3): 725-735.
- Mason, Y., A. A. Ammann, A. Ulrich & L. Sigg (1999). Behavior of Heavy Metals, Nutrients, and Major Components during Roof Runoff Infiltration. *Environmental Science & Technology* **33**(10): 1588-1597.
- McLaren, R. G. & D. V. Crawford (1973). Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science* **24**(4): 443-452.
- Meier, D. & O. Faix (1999). State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review. *Bioresource Technology* **68**(1): 71-77.

- Meyer, S., B. Glaser & P. Quicker (2011). Technical, economical and climate related aspects of biochar production technologies: A literature review. *Environmental Science & Technology* **45**(22): 9473-9483.
- Mohan, D., C. U. Pittman & P. H. Steele (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels* **20**(3): 848-889.
- Mullen, C. A. & A. A. Boateng (2008). Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops. *Energy & Fuels* **22**(3): 2104-2109.
- Namgay, T., B. Singh & B. P. Songh (2010). Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research* **48**: 638-547.
- Nelson, N. O., S. C. Agudelo, W. Yuan & J. Gan (2011). Nitrogen and phosphorus availability in biochar-amended soils. *Soil Science* **176**(5): 218-226.
- Newcombe, G., R. Hayes & M. Drikas (1993). Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **78**: 65-71.
- Nguyen, B. T. & J. Lehmann (2009). Black carbon decomposition under varying water regimes. *Organic Geochemistry* **40**(8): 846-853.
- Nguyen, B. T., J. Lehmann, W. C. Hockaday, S. Joseph & C. A. Masiello (2010). Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science & Technology* **44**(9): 3324-3331.
- Nguyen, B. T., J. C. Lehmann, J. Kinyangi, R. Smernik, S. J. Riha & M. H. Engelhard (2008). Long-term black carbon dynamics in cultivated soil. *Biogeochemistry* **89**(3): 295-308.
- Nodvin, S. C., C. T. Driscoll & G. E. Likens (1986). Simple partitioning of anion and dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Science* **142**: 27-35.
- Novak, J. M., W. J. Busscher, D. L. Laird, M. Ahmedna, D. W. Watts & M. A. S. Niandou (2009). Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Science* **174**(2): 105-112.
- Novakov, T. (1984). The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry. *Science of The Total Environment* **36**(0): 1-10.
- OECD (2000) Guideline for the testing of chemicals 106: Adsorption - desorption using batch equilibrium method. DOI: DOI : 10.1787/9789264069602-en

- Ogawa, M. (1994). Symbiosis of people and nature in the tropics. *Famring Japan* **28**(5): 10-34.
- Ogawa, M., Y. Okimori & F. Takahashi (2006). Carbon Sequestration by Carbonization of Biomass and Forestation: Three Case Studies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11**(2): 421-436.
- Ohno, T. & S. M. Erich (1990). Effect of wood ash application on soil pH and soil test nutrient levels. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **32**(3-4): 223-239.
- Park, S.-J., Y.-S. Jang, J.-W. Shim & S.-K. Ryu (2003). Studies on pore structures and surface functional groups of pitch-based activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* **260**(2): 259-264.
- Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin* **70**(3): 318-329.
- Pignatello, J. J., S. Kwon & Y. Lu (2006). Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): Attenuation of surface activity by humic and fulvic acids. *Environmental Science & Technology* **40**(24): 7757-7763.
- Plaistow, S. J., C. T. Lapsley & T. G. Benton (2006). Context-dependent intergenerational effects: the interaction between past and present environments and its effect on population dynamics. *The American Naturalist* **167**(2): 206-215.
- Poot, A., J. T. K. Quik, H. Veld & A. A. Koelmans (2009). Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of Chromatography A* **1216**(3): 613-622.
- Preston, C. M. & M. W. I. Schmidt (2006). Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences* **3**(4): 397-420.
- Prost, K., N. Borchard, J. Siemens, T. Kautz, J.-M. Sequaris, A. Möller & W. Amelung (in prep.). Biochar properties as affected by composting with farmyard manure.
- Qian, Q., M. Machida & H. Tatsumoto (2008). Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost. *Waste Management* **28**(6): 1064-1071.

- Reed, B. E. & M. R. Matsumoto (1993). Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Separation Science and Technology* **28**(13-14): 2179-2195.
- Rodionov, A., W. Amelung, N. Peinemann, L. Haumaier, X. Zhang, M. Kleber, B. Glaser, I. Urusevskaya & W. Zech (2010). Black carbon in grassland ecosystems of the world. *Global Biogeochem. Cycles* **24**(3): GB3013.
- Rondon, M., J. Lehmann, J. Ramírez & M. Hurtado (2007). Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and Fertility of Soils* **43**(6): 699-708.
- Rondon, S., W. R. Wilkinson, A. Proctor, M. Houalla & D. M. Hercules (1995). Characterization of Mo/C catalysts by XRD, XPS, and TOF-SIMS. *The Journal of Physical Chemistry* **99**(45): 16709-16713.
- Rouquerol, J., D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing & K. K. Unger (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **66**(8): 1739.
- Salame, I. I. & T. J. Bandosz (2001). Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid and Interface Science* **240**(1): 252-258.
- Schaaf, W., C. Neumann & R. F. Hüttl (2001). Short Communication Actual cation exchange capacity in lignite containing pyritic mine soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **164**(1): 77-78.
- Scheffer, F. & P. Schachtschabel (1998). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Heidelberg, Berlin, Spektrum Akademischer Verlag.
- Schlesinger, W. H. (1999). Carbon Sequestration in Soils. *Science* **284**(5423): 2095-2095.
- Schlichting, E., H.-P. Blume & K. Stahr (1995). *Bodenkundliches Praktikum. Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte, und für Geowissenschaftler*. Berlin, Blackwell.
- Schmidt, M. W. I. & A. G. Noack (2000). Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, **14**(3): 777-793.

- Schmidt, M. W. I., J. O. Skjemstad, E. Gehrt & I. Kögel-Knabner (1999). Charred organic carbon in German chernozemic soils. *European Journal of Soil Science* **50**(2): 351-365.
- Sebag, D., J. R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E. P. Verrecchia & A. Durand (2006). Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* **57**(3): 344-355.
- Seiler, W. & P. J. Crutzen (1980). Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change* **2**(3): 207-247.
- Shafeeyan, M. S., W. M. A. W. Daud, A. Houshmand & A. Shamiri (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **89**(2): 143-151.
- Shen, W., Z. Li & Y. Liu (2008). Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patent on Chemical Engineering* **1**: 27-40.
- Siemens, J., K. Ilg, F. Lang & M. Kaupenjohann (2004). Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus. *European Journal of Soil Science* **55**(2): 253-263.
- Singh, B., B. P. Singh & A. L. Cowie (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* **48**: 516-525.
- Singh, B. P., B. J. Hatton, B. Singh, A. Cowie & A. Kathuria (2010). Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of Environmental Quality* **39**(4): 1224-1235.
- Six, J., R. T. Conant, E. A. Paul & K. Paustian (2002). Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* **241**(2): 155-176.
- Six, J., E. T. Elliott, K. Paustian & J. W. Doran (1998). Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated soils and native grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 1367-1377.
- Smernik, R. J. (2009). Biochar and Sorption of Organic Compounds. *Biochar for Environmental Management – Science and Technology*. J. Lehmann and S. D. Joseph. London, earthscan: 289-300.

- Sohi, S. P., E. Krull, E. Lopez-Capel & R. Bol (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy* **105**: 47-82.
- Sokolova, T. & S. Alekseeva (2008). Adsorption of sulfate ions by soils (A Review). *Eurasian Soil Science* **41**(2): 140-148.
- Solomon, D., J. Lehmann, J. Thies, T. Schäfer, B. Liang, J. Kinyangi, E. Neves, J. Petersen, F. Luizão & J. Skjemstad (2007). Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(9): 2285-2298.
- Soper, R. J. & P. M. Huang (1963). The effect of nitrate nitrogen in the soil profile on the response of barley to fertilizer nitrogen. *Canadian Journal of Soil Science* **43**(2): 350-358.
- Spokas, K. A. & D. C. Reicosky (2009). Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science* **3**: 179-193.
- Steiner, C., W. E. H. Blum, W. Zech, J. L. V. de Macedo, W. G. Teixeira, J. Lehmann & T. Nehls (2007). Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil* **291**(1-2): 275-290.
- Taghizadeh-Toosi, A., T. Clough, R. Sherlock & L. Condon (2011). Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant and Soil* **346**: 1-13.
- The World Bank (2007). *World development report 2008: agriculture and development*. Washington, World Bank.
- Thies, J. E. & M. C. Rillig (2009). Characteristics of Biochar: Biological Properties. *Biochar for Environmental Management – Science and Technology*. J. Lehmann and S. D. Joseph. London, earthscan: 85-105.
- Tissot, B. P. & D. H. Welte (1989). *Petroleum Formation and Occurrence*, Berlin.
- Tryon, E. H. (1948). Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils. *Ecological Monographs* **18**(1): 81-115.
- Uchimiya, M., K. T. Klasson, L. H. Wartelle & I. M. Lima (2011). Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* **82**(10): 1431-1437.

- Uchimiya, M., I. M. Lima, K. T. Klasson & L. H. Wartelle (2010). Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* **80**(8): 935-940.
- Uchimiya, M., I. M. Lima, K. Thomas Klasson, S. Chang, L. H. Wartelle & J. E. Rodgers (2010). Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**(9): 5538-5544.
- Uchimiya, M., L. H. Wartelle, K. T. Klasson, C. A. Fortier & I. M. Lima (2011). Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**(6): 2501-2510.
- Uzoma, K. C., M. Inoue, H. Andry, H. Fujimaki, A. Zahoor & E. Nishihara (2011). Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. *Soil Use and Management* **27**(2): 205-212.
- Vaccari, F. P., S. Baronti, E. Lugato, L. Genesio, S. Castaldi, F. Fornasier & F. Miglietta (2011). Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *European Journal of Agronomy* **34**(4): 231-238.
- van Bavel, C. (1949). Mean weight diameter of soil aggregates as a statistical index of aggregation. *Soil Science Society of America Proceedings* **14**: 20-23.
- van Zwieten, L., S. Kimber, A. Downie, S. Morris, S. Petty, J. Rust & K. Y. Chan (2010). A glasshouse study on the interaction of low mineral ash biochar with nitrogen in a sandy soil. *Soil Research* **48**(7): 569-576.
- Vasilyeva, N. A., S. Abiven, E. Y. Milanovskiy, M. Hilf, O. V. Rizhkov & M. W. I. Schmidt (2011). Pyrogenic carbon quantity and quality unchanged after 55 years of organic matter depletion in a Chernozem. *Soil Biology and Biochemistry* **43**(9): 1985-1988.
- VDI3499 (2001). Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF).
- Verheijen, F., I. Diafas, S. Jeffery, A. Bastos & M. V. D. Valde (2010). Biochar application to soils: A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions, EC Joint Research Centre.
- von Lützow, M., I. Kögel-Knabner, K. Ekschmitt, E. Matzner, G. Guggenberger, B. Marschner & H. Flessa (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils:

- Mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science* **57**(4): 426-445.
- Wardle, D. A., M.-C. Nilsson & O. Zackrisson (2008). Fire-Derived Charcoal Causes Loss of Forest Humus. *Science* **320**(5876): 629-629.
- Wardle, D. A., O. Zackrisson & M.-C. Nilsson (1998). The charcoal effect in Boreal forests: mechanisms and ecological consequences. *Oecologia* **115**: 419-429.
- Woolf, D., J. Amonette, A. Street-Perrott, J. Lehmann & S. Joseph (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications* **1**(5): 1-9.
- Yam, T. W., R. Ernst, J. Arditt, H. Nair & M. A. Weatherhead (1990). Charcoal in orchid seed germination and tissue culture media: A review. *Lindleyana* **5**(4): 256-265.
- Yamato, M., Y. Okimori, I. F. Wibowo, S. Anshori & M. Ogawa (2006). Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science and Plant Nutrition* **52**(4): 489-495.
- Zhang, A., Y. Liu, G. Pan, Q. Hussain, L. Li, J. Zheng & X. Zhang (2011) Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain Plant and Soil DOI: DOI: 10.1007/s11104-011-0957-x.
- Zhang, T., W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard & R. C. Brown (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal* **105**(1-2): 53-59.
- Zimmerman, A. R. (2010). Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology* **44**(4): 1295-1301.
- Zimmerman, A. R., B. Gao & M.-Y. Ahn (2011). Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry* **43**(6): 1169-1179.
- Zimmermann, M., J. Leifeld & J. Fuhrer (2007). Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry* **39**(1): 224-231.

Internetquellen

Carbon Terra SPRL: www.carbon-terra.com, 26. Oktober 2011

Pyrec GmbH: www.pyrec.com: 26. Oktober 2011

Swiss Biochar GmbH: www.swiss-biochar.com, 26. Oktober 2011

Terra Preta e.K.: www.terra-preta-nova.de, 27. Oktober 2011

Projektmitarbeiter und Kooperationspartner

Prof. Dr. Wulf Amelung, INRES – Bodenwissenschaften, Universität Bonn, Projektleitung

Dr. Jan Siemens, INRES – Bodenwissenschaften, Universität Bonn, wissenschaftliche Betreuung

Dr. Andreas Möller, BGR Hannover, wissenschaftliche Betreuung im Rahmen seiner Tätigkeit als Mitarbeiter des Bereichs Nutzung, Schutz und Analytik von Böden des Fachbereiches 2,4 Böden als Ressource – Stoffeigenschaften und Dynamik

Dr. Volker Laabs, BASF SE, Betreuung im Rahmen seiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am INRES – Bodenwissenschaften, Universität Bonn, wissenschaftliche Betreuung und wissenschaftliche Begleitung seit der Tätigkeit bei BASF SE

Dipl. Geogr. Nils Borchard, INRES – Bodenwissenschaften, Universität Bonn, Promotion

Minh-Chi Tran-Thi, Laborarbeiten im Rahmen ihrer Tätigkeit als technische Mitarbeiterin am INRES – Bodenwissenschaften, Universität Bonn

Das INRES der Universität Bonn hat zur Umsetzung des Projektes bei den Personalkosten einen Eigenanteil von ca. 50% selbst erbracht. Zu begründen ist dies, mit der aufgewendet Betreuungszeit von Mitarbeitern des Instituts (Prof. Amelung und Dr. Siemens) und der Arbeitszeit der in diesem Projekt eingebundenen und am Institut angestellten technischen Mitarbeiter (vor allem Minh-Chi Tran-Thi).

Betreute Diplomarbeiten im Rahmen des Projektes

Katharina Prost: "Änderung chemischer Eigenschaften von Biokohle im Zuge einer Kompostierung mit Stallmist", Abgabe Mai 2010

Merlin Otte: „Chancen der Biochar-Applikation aus bodenwissenschaftlicher Sicht“, Abgabe Dezember 2009

Konferenz- & Tagungsbeiträge

Borchard, N., Siemens, J., Möller, A., Amelung, W., Utermann, J. (2009) Merkmale von Biokohlen im Hinblick auf deren potentielle Nutzung als Bodenhilfsstoff, Poster auf der Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft in Bonn, Deutschland

Borchard, N., Siemens, J., Möller, A., Amelung, W., Utermann, J. (2010) Effects on soil properties by biochar from slow pyrolysis, fast pyrolysis and gasification, Oral presentation at 2nd UKBRC Workshop 2010, Rothamsted Research, Harpenden, UK

Borchard, N., Siemens, J., Möller, A., Ladd, B., Amelung, W., Utermann, J. (2010) Effects on soil properties by biochar from slow pyrolysis, fast pyrolysis and gasification, Oral presentation at SSSA Annual Meeting, Long Beach, USA

Moeller, A., Borchard, N., Siemens, J., Amelung, W., Utermann, J. (2010) Effects of the application of biochars with different physicochemical properties on soil function and biomass yields in two temperate soils. Oral presentation at IBI Conference, Rio, Brasilia

Prost, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Möller, A., Amelung, W. (2010) Anreicherung von Nährstoffen in Biokohlen im Zuge ihrer Kompostierung mit Stallmist, Poster Präsentation beim Biochar Symposium an der Universität Bayreuth, Deutschland

Prost, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Möller, A., Amelung, W. (2011) Anreicherung von Nährstoffen in Biokohlen im Zuge ihrer Kompostierung mit Stallmist, Poster Präsentation bei der Tagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Deutschland

Möller, A., Borchard, N., Amelung, W. (2011) Einfluss der Einbringung von Biokohlen mit unterschiedlichen physiochemischen Eigenschaften auf Bodenfunktionen und Biomasseproduktion in zwei temperaten Böden, Vortrag bei der Tagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Deutschland

Veröffentlichungen

Borchard, N., Wolf, A., Laabs, V., Äckersberg, R., Scherer, H.W., Möller, A., Amelung, W. Physical activation of biochar: impact on soil fertility and nutrient leaching, *Soil Use and Management* (In Revision)

Prost, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Möller, A., Amelung, W. Biochar properties as affected by composting with farmyard manure (wird noch 2011 eingereicht)

Borchard, N., Prost, K., Kautz, T., Möller, A., Siemens, J. Sorption of copper and sulphate to different biochars before and after composting with farmyard manure (wird bis Ende 2011 beim European Journal of Soil Science eingereicht)

Borchard, N., Siemens, J., Ladd, B., Möller, A., Amelung, W. Biochar: yield losses despite carbon sequestration? (wird 2012 bei eingereicht)

Jablonowsk, N.D., Zajkoska, P., Fernandez-Bayo, J.D., Borchard, N., Berns, A.E., Meng, F., Hamacher, G., Burauel, P. Biochar mediated ¹⁴C-atrazine biodegradation in an atrazine adapted soil, *Environmental Science & Technology* (eingereicht Oktober 2011)

Anhang

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.3.1.I: Verschiedene Verhältnisse verfügbarer Nährstoffe (aus Tab. 15) im Schluff und den Blättern aus dem Versuch mit 15 und 100 g Holzkohle kg^{-1} Schluff, Mittelwerte aus allen drei Ernten, homogene Gruppen sind mit demselben Kleinbuchstaben indiziert ($P < 0.05$).....I

Tab. 4.3.3.I: Veränderung der Erträge von Mais und Weizen nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen Biokohle aus Holz und Stroh in Oxisole, einen Boden aus Italien und einen Boden aus Finnland.....II

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.3.2.I: Änderung der pH-Werte in den Überständen der Gleichgewichtslösungen der CuSO_4 -Sorptionsstudie.....VII

Daten auf beiliegender CD

- Tabelle 1: Meteorologische und pflanzenbauliche Angaben für 2008 bis 2010
- Tabelle 2: Bodendaten
- Tabelle 3: Pflanzendaten
- Ordner mit den Fotos und Bildern (Feldversuch, ESIM, Mikroelektrode, Petrographie)

Tab. 4.3.1.I: Verschiedene Verhältnisse verfügbarer Nährstoffe (aus Tab. 15) im Schluff und den Blättern aus dem Versuch mit 15 und 100 g Holzkohle kg^{-1} Schluff, Mittelwerte aus allen drei Ernten, homogene Gruppen sind mit demselben Kleinbuchstaben indiziert ($P < 0.05$).

	K/Mg	K/N	P/K	Mg/N	P/Mg	P/N
Boden						
Kontrolle	2,3a	15a	1,2a	6,4a	2,7a	18,4a
HK ₁₅	2,9b	17ab	1,0b	5,8a	2,7ab	17,0a
HK ₁₀₀	5,3c	42b	0,7b	6,7a	3,2b	24,4a
Pflanzen						
Kontrolle	4,8a	5,1a	0,3a	1,1a	1,1a	1,2a
HK ₁₅	5,4a	5,8a	0,3a	1,1a	1,3a	1,4a
HK ₁₀₀	6,2a	6,8a	0,3a	1,9a	1,1a	1,5a

HK₁₅: 15 g Holzkohle kg^{-1} Schluff, HK₁₀₀: 100 g Holzkohle kg^{-1} Schluff

Tab. 4.3.3.I: Veränderung der Erträge von Mais und Weizen nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen Biokohle aus Holz und Stroh in Oxisole, einen Boden aus Italien und einen Boden aus Finnland

Substrat	Menge		Jahr	Biomasse- ertrag %	Frucht- ertrag %	Wurzel- masse %	Pflanze	Boden	Düngung	Region	Autoren
	t ha ⁻¹	g kg ⁻¹									
Kontrolle	0	0	-	100a	-	-	Mais	tropischer Boden A	NPK	Indonesien	Yamato et al. (2006)
Holzkohle	3,7	24,4 [†]	-	214b	-	-	Mais	(pH _{KCl} 3,9)	NPK		
Kontrolle	0	0	-	100a	-	-	Mais	tropischer Boden B	NPK		
Holzkohle	3,7	24,4 [†]	-	91a	-	-	Mais	(pH _{KCl} 4,1)	NPK		
Kontrolle	0	0	-	-	-	100a	Mais	tropischer Boden C	-		
Kontrolle	0	0	-	-	-	120ab	Mais	(pH _{KCl} 3,9)	NPK		
Holzkohle	3,7	24,4 [†]	-	-	-	190bc	Mais		-		
Holzkohle	3,7	24,4 [†]	-	-	-	225c	Mais		NPK		
Kontrolle	0	0	-	-	100	-	Weizen	sandig-toniger Lehm	-	Australien	Blackwell et al.(2010)
Holzkohle	1,5	15 [†]	-	-	105	-	Weizen	(Oxisol, pH _{CaCl2} 5,1)	-		
Holzkohle	10	100 [†]	-	-	115	-	Weizen		-		
Kontrolle	0	0	-	-	100	-	Weizen		NPK ^{+‡}		
Holzkohle	1,5	15 [†]	-	-	103	-	Weizen		NPK ^{+‡}		
Holzkohle	10	100 [†]	-	-	94	-	Weizen		NPK ^{+‡}		

Substrat	Menge		Jahr	Biomasse- ertrag	Frucht- ertrag	Wurzel- masse	Pflanze	Boden	Düngung	Region	Autoren
	t ha ⁻¹	g kg ⁻¹									
Kontrolle	0	0	-	-	100	-	Mais	stark lehmiger Sand	NPK	Kenia	Kimetu et al. (2008)
Holzkohle	15,3 [§]	15,3 [†]	-	-	76	-	Mais	(Oxisol)	NPK		
Kontrolle	0	0	-	-	100	-	Mais	lehmiger Ton	NPK		
Holzkohle	15,3 [§]	15,3 [†]	-	-	100	-	Mais	(Oxisol, pH _{H2O} 5,9)	NPK		
Kontrolle	0	0	1	100a	100a	-	Weizen	schluffiger Lehm	NP	Italien	Vaccari et al. (2011)
Holzkohle	30	250 [†]	1	128b	128b	-	Weizen	(Fluvisol, pH 3,9)	NP		
Holzkohle	60	500 [†]	1	139b	128b	-	Weizen		NP		
Kontrolle	0	0	2	100a	100a	-	Weizen		NP		
Holzkohle	30	250 [†]	2	120ab	133ab	-	Weizen		NP		
Holzkohle	60	500 [†]	2	136b	124ab	-	Weizen		NP		
Kontrolle	0	0	1	-	100	-	Mais	lehmiger Sand	NPK	USA	Gaskin et al. (2010)
Holzkohle	11,2	50 [†]	1	-	77	-	Mais	(Oxisol, pH 6,4)	NPK		
Holzkohle	22,4	100 [†]	1	-	70	-	Mais		NPK		
Kontrolle	0	0	1	-	100	-	Mais		-		
Holzkohle	11,2	50 [†]	1	-	96	-	Mais		-		
Holzkohle	22,4	100 [†]	1	-	90	-	Mais		-		
Kontrolle	0	0	2	-	100	-	Mais		NPK		

Substrat	Menge		Jahr	Biomasse- ertrag	Frucht- ertrag	Wurzel- masse	Pflanze	Boden	Düngung	Region	Autoren
	t ha ⁻¹	g kg ⁻¹									
Holzkohle	11,2	50 [†]	2	-	142	-	Mais		NPK		
Holzkohle	22,4	100 [†]	2	-	155	-	Mais		NPK		
Kontrolle	0	0	2	-	100	-	Mais		-		
Holzkohle	11,2	50 [†]	2	-	123	-	Mais		-		
Holzkohle	22,4	100 [†]	2	-	102	-	Mais		-		
Kontrolle	0	0	-	100a	-	-	Mais	kalkhaltiger Lehm	-	China	Zhang et al.
Strohkohle	20	13 [†]	-	116b	-	-	Mais	(Fluvisol, pH _{H2O}	-		(2011)
Strohkohle	40	26 [†]	-	107c	-	-	Mais	8,4)	-		
Kontrolle	0	0	-	100a	-	-	Mais		NPK		
Strohkohle	20	13 [†]	-	118b	-	-	Mais		NPK		
Strohkohle	40	26 [†]	-	116c	-	-	Mais		NPK		
Kontrolle	0	0	1	100a	-	-	Mais	Oxisol (pH _{KCl} 3,9)	NPK	Kolumbien	Major et al.
Holzkohle	8	10 [†]	1	100a	-	-	Mais		NPK		(2010)
Holzkohle	20	25 [†]	1	100a	-	-	Mais		NPK		
Kontrolle	0	0	2	100a	-	-	Mais		NPK		
Holzkohle	8	10 [†]	2	119b	-	-	Mais		NPK		
Holzkohle	20	25 [†]	2	128b	-	-	Mais		NPK		

Substrat	Menge		Jahr	Biomasse- ertrag	Frucht- ertrag	Wurzel- masse	Pflanze	Boden	Düngung	Region	Autoren	
	t ha ⁻¹	g kg ⁻¹										%
Kontrolle	0	0	3	100b	-	-	Mais		NPK			
Holzkohle	8	10 [†]	3	115ab	-	-	Mais		NPK			
Holzkohle	20	25 [†]	3	130a	-	-	Mais		NPK			
Kontrolle	0	0	4	100a	-	-	Mais		NPK			
Holzkohle	8	10 [†]	4	171b	-	-	Mais		NPK			
Holzkohle	20	25 [†]	4	240c	-	-	Mais		NPK			
Kontrolle	0	0	-	100	-	-	Weizen	Sand (Fluvisol,	0	Australien	Van Zwieten et	
Holzkohle	10	22	-	109	-	-	Weizen	pH _{CaCl2} 4,5)	0		al. (2010)	
Holzkohle	50	110	-	145	-	-	Weizen		0			
Kontrolle	0	0	-	100	-	-	Weizen		N ^{††}			
Holzkohle	10	22	-	131	-	-	Weizen		N ^{††}			
Holzkohle	50	110	-	177	-	-	Weizen		N ^{††}			
Kontrolle	0	0	-	100	-	-	Weizen		4xN ^{††}			
Holzkohle	10	22	-	145	-	-	Weizen		4xN ^{††}			
Holzkohle	50	110	-	90	-	-	Weizen		4xN ^{††}			
Kontrolle	0	0	-	-	100	-	Weizen	schluffiger	Lehm	-	Finnland	Karhu et al.
Holzkohle	9	30 [†]	-	-	99	-	Weizen	(pH 6,9)		-		(2011)

Substrat	Menge	Jahr	Biomasse- ertrag	Frucht- ertrag	Wurzel- masse	Pflanze	Boden	Düngung	Region	Autoren
	t ha ⁻¹ g kg ⁻¹		%	%	%					
Mittlere Ertragsveränderung in Bezug zur Kontrolle für alle ausgewiesenen Mengen Biokohle										
Alle Mengen			133 (36)	109 (24)	-	-	-	-	-	-
Mittlere Ertragsveränderung zur Kontrolle nach dem Einsatz von < 5 t Biokohle ha ⁻¹ im Hinblick auf C-Sequestration ^{‡‡}										
Einsatz von < 5 t Biokohle ha ⁻¹			153 (87)	104 (1)	-	-	-	-	-	-

† Berechnet aus Bodendichte (wenn nicht angegeben dann: 1,5 g cm⁻³), Applikationsmenge pro Fläche und Tiefe der Einarbeitung

‡ Applikationsrate 100 kg ha⁻¹ und dieser Dünger enthielt weiterhin S, Ca, Mg und Bodenmikroorganismen (750 g t⁻¹)

§ Drei Applikationen über zwei Vegetationsperioden a 5,1 t ha⁻¹

†† 44 kg ha⁻¹

‡‡ Menge 5 t ha⁻¹ im Hinblick auf C-Sequestration in landwirtschaftlichen Böden (Lal 2011)

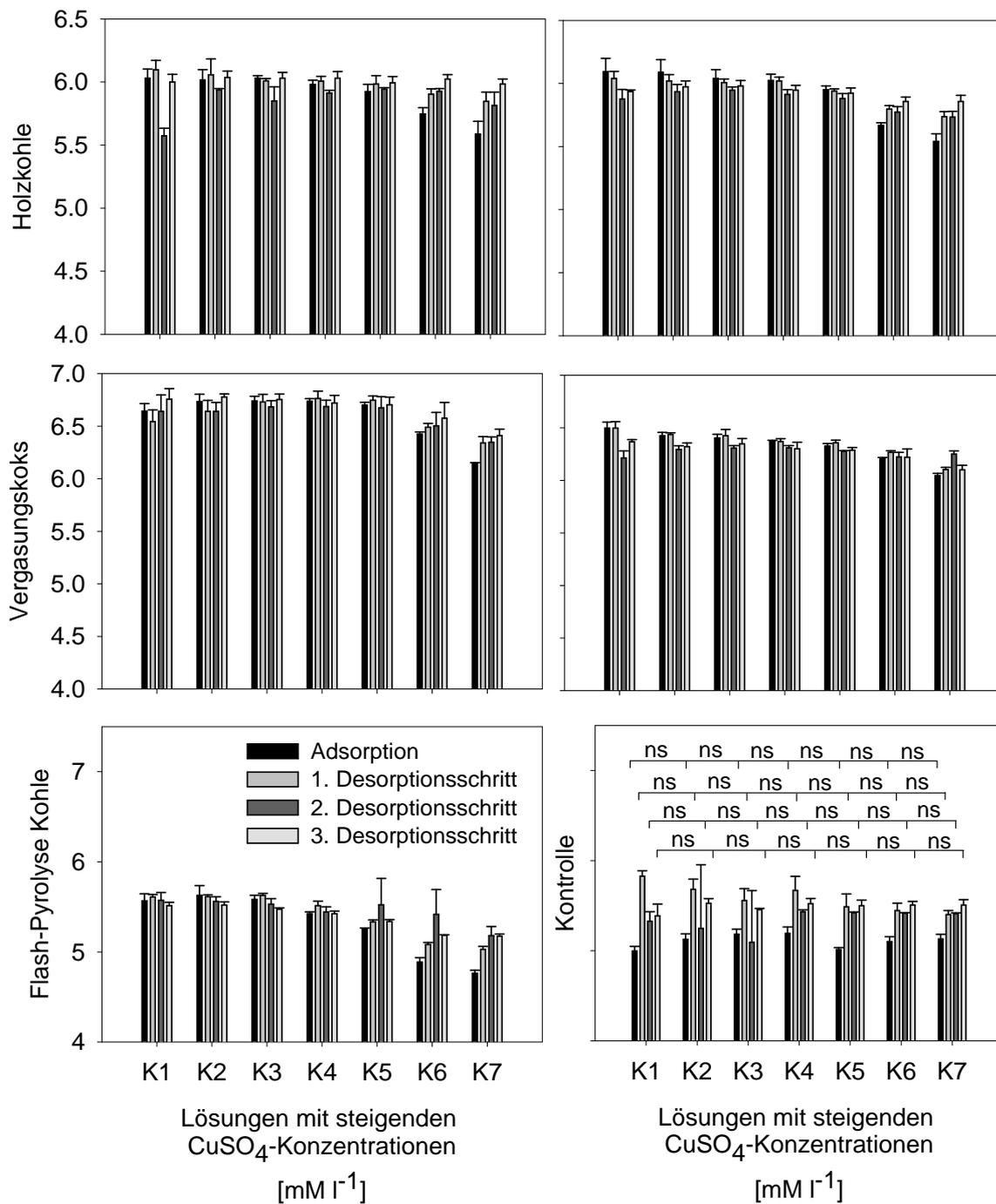


Abb. 3.3.2.I: Änderung der pH-Werte in den Überständen der Gleichgewichtslösungen aus der CuSO₄-Sorptionstudie