

Entwicklung eines Routineverfahrens zur Bestimmung der Abbaurate von Biokohlen im Boden

Abschlussbericht

Bewilligungsempfänger	Justus-Liebig-Universität Gießen Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement Heinrich-Buff-Ring 26 35392 Gießen
Projektleitung	Prof. Dr. Hans-Georg Frede
Bearbeitung	Dr. Mo Bai Dr. Burkhard Wilske Dr. Martin Bach Prof. Dr. Lutz Breuer
Laufzeit:	1.5.2011 – 31.12.2014

DBU Projektkennblatt

Inhaltsverzeichnis Abbildungsverzeichnis Tabellenverzeichnis Abschlussbericht Anhang: Veröffentlichungen

Az29031Referat35Fördersumme243.735 €URAntragstitelEntwicklung eines Routineverfahrens zur Bestimmung der Abbaurate Biokohlen im BodenBiokohlen im BodenStichworteBiokohle, Abbau, Stabilität, Halbwertzeit, Analyseverfahren	te von				
AntragstitelEntwicklung eines Routineverfahrens zur Bestimmung der Abbaurate Biokohlen im BodenStichworteBiokohle, Abbau, Stabilität, Halbwertzeit, Analyseverfahren	te von				
Stichworte Biokohle, Abbau, Stabilität, Halbwertzeit, Analyseverfahren					
	1				
Laufzeit Projektbeginn Projektende Projektphase	ektphase(n)				
3 Jahre 1.5.2011 30.12.2014 1					
Zwischenberichte Abschnitt 1.531.12.2011 Abschnitt 1.131.12.2012					
Bewilligungsempfänger Justus-Liebig-Universität Gießen Tel 0641 9	9937380				
Institut für Landschaftsökologie und Ressourcen- Fax 0641 9	9937389				
management Projektleitung					
Professur für Ressourcenmanagement Prof. Dr. Hans-Georg F	Prof. Dr. Hans-Georg Frede				
Heinrich-Buff-Ring 26 Bearbeiter	Bearbeiter				
35392 Gießen Dr. Mo Bai					
Dr. Burkhard Wilske					
Dr. Martin Bach					
Prof. Fr. Lutz Breuer					

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Unter "Biokohle" als Sammelbegriff werden Holzkohle-, Torf-, Braunkohle- oder Kompostartige Produkte verstanden, die mittels eines thermischen Konversionsverfahrens (Pyrolyse, Hydrothermale Karboni-sierung HTC) aus unterschiedlichen Ausgangsprodukten (z.B. Pflanzenmaterial, Biogas-Gärresten, Hühnermist, etc.) hergestellt werden. Durch den Konversionsprozess soll das Endprodukt "Biokohle" positive Eigenschaften gewinnen, die unter anderem eine landbauliche Verwertung eröffnen. Insbesondere der Einsatz als Bodenverbesserungsmittel und/oder zur langfristigen Sequestrierung von Kohlenstoff (C) wird seit mehreren Jahren unvermindert intensiv diskutiert. Neben den Produkteigenschaften wie Nähr- und Schadstoff-Gehalte (Ökotoxizität) ist für die Bewertung maßgeblich, wie dauerhaft Biokohle-C nach der Einbringung tatsächlich im Boden gespeichert wird (C-Sequestrierung), bzw. wie rasch sich der Bodenhilfsstoff Biokohle abbaut (Bodenhilfsstoff). Für die Bewertung der Abbaugeschwindigkeit (u.a. nach der Düngemittel-Verordnung erforderlich) fehlt es bislang an einem einfachen und kostengünstigen Standard-Messverfahren, das daher im Rahmen des Projektes entwickelt werden sollte.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur Charakterisierung der Abbaurate von Biokohlen wird im vorliegenden Projekt ein neuartiges Isotopenspezifisches Spektrometrie-Verfahren eingesetzt (Wavelength Scanned Cavity-Ring-Down-Spectroskopy, WS-CRDS). Es erlaubt die Echtzeit-Messung von aus dem Boden freigesetzten ¹²CO₂ und ¹³CO₂ mit hoher zeitlicher Auflösung und Genauigkeit. Für das Standard-Messverfahren steht jetzt ein automatisiertes Mess-System zur Verfügung, das Probegase von 48 Proben dem WS-CRDS zuführt. Die zu prüfenden Biokohlen werden i.d.R. aus C4-Pflanzenmaterial hergestellt und sind mit ¹³C angereichert, so dass sich die δ^{13} C-Signatur im CO₂ aus Biokohle von der Signatur des CO₂ aus der organischen Bodensubstanz signifikant unterscheidet. Bei ausreichend hoher Markierung kann der Abbau direkt aus der Differenz der ¹³CO₂-Freisetzung von Boden+Biokohle-Proben und Boden-Referenzproben bestimmt werden.

Für die Abbauversuche wurden vier Standardböden mit unterschiedlichen Eigenschaften (Textur, C-Gehalt, pH-Wert) eingesetzt. Die Messung erfolgt im Gefäßversuch in 500-mL Inkubationsgefässen. Den Standardböden wurden Biokohlen verschiedener Hersteller in verschiedenen Varianten zugegeben. Durch Zeitreihenmessungen wird der Verlauf der respirativen CO₂-Freisetzung aus den Boden+Biokohle-Substraten, und daraus die Abbaurate der Biokohle bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Das Projekt hat ein kostengünstiges und benutzerfreundliches Messverfahren (Bai et al. 2011) zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Biokohle im Boden zur Einsatzreife entwickelt. Mit dem neuen Routine-Messverfahren wird die Abbaurate von Biokohlen im Boden unter Laborbedingungen ermittelt. Diese Basis ermöglicht es Produzenten, Gesetzgeber und Anwendern, die Stabilität einer ganzen Reihe unterschiedlicher Biokohleprodukte in der direkten Gegenüberstellung zu bewerten.

Parallel zur Verfahrensentwicklung durchgeführte Versuche haben darüber hinaus Eckdaten geliefert, die das Verhältnis der wichtigsten, abbaubestimmenden Faktoren darstellen. Als wesentliche Einflussfaktoren präsentieren sich z.Zt. (1) die Art der Carbonisierung, (2) die Prozessbedingungen während der Carbonisierung, (3) die Bodenfeuchte, (4) die Biokohle-Partikelgröße, und (5) die Bodenart (zu (1, 2, 5) siehe Bai et al. 2013, zu (4) s. Wilske et al., Manuskript z. Einreichung.). Die Punkte (1) und (2) bestimmen wesentlich den Grad der Inkohlung, was sich z.B. in den molekularen Verhältnissen H/C und O/C ausdrückt. Eine genauere Untersuchung eigener und publizierter Messdaten zeigte, dass sich insbesondere das O/C-Verhältnis zur Erstabschätzung der Abbaubarkeit von Biokohlen eignet (Bai et al. 2014).

Die mit dem neuen Messverfahren ermittelten Abbauwerte ergeben je nach Abbaumodel Halbwertszeiten $(t_{1/2})$ zwischen 15 bis >1000 Jahren für Pyrolyse-Kohlen und <1 bis 34 Jahren für HTC-Kohlen (Tab. 4).

In einem weiteren Test wurde mithilfe einer fachübergreifenden Kooperation untersucht, ob man beim Einsatz von Biokohlen mit deutlichen Veränderungen in der mikrobiellen Ausstattung von Böden rechnen muss. Bei deutlichen Veränderungen in der Zusammensetzung der mikrobiellen Populationen wären zusätzliche Untersuchungen und evtl. Einschränkungen zum Einsatz von Biokohle als Bodenhilfsstoff angeraten. Die Untersuchung an Siebfraktionen zweier Kohlen in zwei Böden zeigte jedoch keine Verschiebung in der mikrobiellen Zusammensetzung der Böden (Wilske et al.).

Zusätzlich wurde eine intensive Literaturrecherche durchgeführt, um die Kontraste zwischen der viel-diskutierten zusätzlichen C-Sequestrierung durch Biokohlen und ihrem derzeitigen wirtschaftlichen Nutzen im Landbau zusammenfassend darzustellen (Franzissi 2013).

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das DBU-Projekt und seine Ergebnisse wurden der Öffentlichkeit anhand von Vorträgen und Publikationen präsentiert. Insgesamt liegen drei international begutachtete Publikationen, ein Beitrag im DBU Forum "Initiativen zum Umweltschutz, Band 87" und zwei bei den Coautoren im Umlauf befindliche Manuskripte vor (s. Sektion 5a). Auf vier internationalen und drei nationalen Tagungen wurden die Ergebnisse mit Vorträgen bzw. Postern präsentiert. Projekt und Ergebnisse wurden darüber hinaus noch auf fünf nationalen Fachtagungen diskutiert, um die eigenen Befunde in den wissenschaftlichen Kontext zu stellen (s. Sektion 5b).

Fazit

Das jetzt ausgereifte Verfahren stellt bisher nicht vorhandene Kapazitäten zur Verfügung, um die biologische Abbaubarkeit vieler verschiedener Biokohlen in Böden auf gleicher Basis zu messen. Mittelfristige Abschätzungen zum Bestand der Biokohle im Boden, wie sie für die Praxis im Landbau erforderlich sind, können via Extrapolation erfolgen. Unterschiedliche Abbau-Modelle führen zu teilweise recht unterschiedlichen Halbwertszeiten für die untersuchten Biokohlen. Auf Basis der eigenen Untersuchungen ist z.Zt. einem Doppelt-Exponentiellem Modell der Vorzug zu geben.

Es ist denkbar, dass neue HTC-Kohlen die "Haltbarkeit" von Schnell- u/o.-Niedrigtemperatur Pyrolysekohlen erreichen. Insgesamt ist aber davon auszugehen, dass Pyrolyse-Biokohlen das maßgebliche Produkt zur Steigerung von Bodenkohlenstoffgehalten darstellen, während von HTC-Kohlen dagegen eher ein Belebungs- oder Dünge-Effekt zu erwarten ist.

Die Vielzahl an inhärenten, ökologischen und klimatischen Einflussfaktoren des Biokohleabbaus und der bislang bekannten Biokohle/Boden-Interaktionen legt es nahe, dass der Einsatz von Biokohle eine vergleichbare landbauliche Umsicht verlangt wie der Einsatz von Mineraldünger, Pestiziden etc. Dabei kann nach unserer Schätzung dem Landwirt z.Zt. kein unmittelbarer Gewinn garantiert werden, da Biokohleeinsatz z.Zt. zu teuer ist, um aus den im Durchschnitt zu erwartenden Ertragszuwächsen eine ökonomische Rentabilität abzuleiten. Weitergehende Nachhaltigkeits- und/oder Klimawandel-Adaptierungs-Effekte von Biokohlen werden von Wissenschaft und verschiedenen Interessensgruppen diskutiert, wurden aber in dieser Studie nicht untersucht.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt O An der Bornau 2 O 49090 Osnabrück O Tel 0541/9633-0 O Fax 0541/9633-190 O http://www.dbu.de

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abschlussbericht						
1. Stand der Biokohle-Forschung	1					
 Vorteile und Grenzen des neuen Routineverfahrens 	3					
3. Projektbericht	4					
3.1 Fragestellungen und Projektziele	4					
3.2 Material und Methoden	4					
3.2.1 Entwicklung der neuen Routinemethode	4					
3.2.2 Begleitende Untersuchungen						
3.2.3 Biokohlen und Böden						
3.2.4 Durchführung der Charakterisierungsversuche						
3.2.5 Datenauswertungen	10					
3.3 Ergebnisse und Diskussion der Biokohlen-Charakterisierung	11					
3.4 Bewertung der Biokohlen-Stabilität	18					
 Zusammenfassung der Literaturauswertung zur Wirtschaftlichkeit des Biokohleeinsatzes im Landbau 	21					
5. Übersicht der Präsentationen der Projektergebnisse	29					
Literatur	30					
Anhänge: Begutachtete bzw. zur Begutachtung vorliegende Publikationen						

Seite

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Das für das neue Routineverfahren neuentwickelte Mess-System (a) vor und (b) nach der Kapazitätserweiterung.	5
Abb. 2: Abbau von neun C4-Biokohlen aus Pyrolyse und HTC in zwei LUFA- (C3)-Böden über 360 Inkubationstage.	13
Abb. 3: Abbau von zwei C3-Biokohlen aus Pyrolyse und HTC in zwei C4-Böden (Miscanthus- bzw. Zuckerrohr-Anbau) über 350 Inkubationstage.	14
Abb. 4: Abbau einer Pyrolysekohle (PYR1) in zwei LUFA-Böden über 360 Inkubationstage. Variiert wurden drei Wassergehalte (in % WHK) und drei Applikationsmengen (25%, 50% und 100% des nativen C in der organischen Bodensubstanz).	15
Abb. 5: Abbau einer HTC- und einer Pyrolysekohle in zwei LUFA Böden über 180 bzw. 120 Inkubationstage. Variiert wurde zwischen drei kohle-Partikelgrößen (mm: 2, 2–5, >5).	17 Bio-
Abb. 6: Graphische Beispiele der Anpassung des Doppelt-Exponentiellen Modells	20
Abb. 7: Häufigkeitsverteilung der Halbwertzeiten von 49 Pyrolyse- und 27 HTC- Kohlen in Jahren nach diversen Autoren und Bestimmungsverfahren.	23
Abb. 8: Häufigkeitsverteilung der Ertragseffekte von Biokohlen in Freiland- versuchen für vier Kulturarten nach Literaturergebnissen. Ausgewertet wurden n = 296 Kontraste Ertrag "mit" relativ zu "ohne" Biokohle-Zugabe.	24
Abb. 9: Erlöszuwachs (in Weltmarktpreisen 2013) pro Mg gedüngter Biokohle als Funktion der Biokohle-Düngermenge insgesamt. Berücksichtigt wurden nur Ergebnisse aus einjährigen Versuchen mit Mehrertrag.	25
Abb. 10: CO ₂ -Vermeidungskosten verschiedener Klimaschutz-Maßnahmen. Die Kalkulation der Vermeidungskosten von Biokohle basiert auf Produktionskosten nach McCarl et al. (2009) und 70% C in der Frischmasse.	26

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht der im Projekt untersuchten Pyrolyse- und HTC-Kohlen inklusive Bezugsquellen.	7
Tab. 2: Edukte sowie δ^{13} C-, C- und N-Gehalt der untersuchten Biokohlen.	8
Tab. 3: Die vier eingesetzten Standardböden der LUFA Speyer.	8
Tab. 4: Abbauraten und Halbwertszeiten der untersuchten Biokohlen.	18

Abschlussbericht

1. Stand der Biokohle-Forschung

Das Thema Biokohle hat in den letzten Jahren international umfangreiche Forschungsaktivitäten auf sich gezogen. Biokohlen stellen keine chemisch/physikalisch homogene Stoffgruppe dar, sondern sind das feste Produkt O₂-freier thermischer Konversion von Biomasse (Knicker 2011, Quicker 2013). Biokohlen wurden für zahlreiche Anwendungsbereiche vorgeschlagen, in denen neue, umwelt- und klimafreundliche und/oder kreislaufschließende Techniken dringend erforderlich sind (Lehmann & Joseph 2009, Sohi 2012, Sohi et al. 2009, 2010). Vorgeschlagene Anwendungsschwerpunkte sind (1) eine längerfristige Festlegung von organischem Kohlenstoff in Böden als Beitrag zur Begrenzung des Klimawandels (Lorenz & Lal 2014, Sohi 2012, Steinbeiss et al. 2009, Verheijen et al. 2009), (2) Substrate zur Bodenverbesserung (Elad et al. 2011, Renner 2007, Lal 2008), (3) CO₂neutrale Erzeugung von Energie aus Biomasse (Lehman 2007, Richard 2010), und (4) die Konditionierung und energetische Aufwertung von wasserreichen Abfallstoffen (Ramke & Blöse 2010). Im Hinblick auf (4) ist an dieser Stelle zu bemerken, dass der vorliegende Bericht "Biokohle" als Sammelbegriff verwendet, wie er nach anderen Standards, z.B. der International Biochar Initiative (IBI, USA), nicht zulässig ist. Insbesondere die Einbeziehung wasserreicher Abfallstoffe wie Klärschlamm durch die Technik der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) hat sich, aufgrund spezieller Probleme, vor allem in Europa bzw. Deutschland etabliert, während diese Technologie in den USA kaum angewendet wird (Titirici & Antonietti 2009, Reza et al. 2014). Andere, mit der HTC verwandte Techniken und deren Produkte sind hiernach nicht gesondert erwähnt.

Im Hinblick auf den Projektfocus werden im Folgenden vor allem der landwirtschaftliche Einsatz bzw. die Anwendungen von Biokohle (1) zur Festlegung von Kohlenstoff (C) im Boden, und (2) als Substrate zur Bodenverbesserung betrachtet. Unter agronomischen Gesichtspunkten interessieren dabei vorrangig die mögliche Verwendung von Biokohlen zur Erhöhung der Wasserhaltekapazität (WHK), der Kationen-Austauschkapazität (CEC) und damit der Nährstoffretention (Alling et al. 2014, Yao et al. 2012), zur Verbesserung des pH-Werts und der Bodenstruktur, sowie zur Verringerung von Salzgehalten von Böden (Lehmann et al. 2009, Renner 2007, Sohi et al. 2010).

In relativ kurzer Zeit ist eine bemerkenswerte Zahl von wissenschaftlichen Publikationen zu den grundsätzlichen Effekten von Biokohlen erschienen. Trotzdem werden wiederholt scheinbar widersprüchliche Ergebnisse publiziert. Das deutet darauf hin, dass noch nicht alle einflussnehmenden Prozessverflechtungen und/oder Rückkopplungen verstanden sind. So wurde z.B. in vielen Artikeln, die die Nachhaltigkeitseffekte des Biokohleeinsatzes thematisieren, die Erhöhung der Boden-WHK durch Biokohle erwähnt. Andererseits haben andere Beiträge die Effektivität der praktisch eingesetzten Biokohle-Mengen bzw. ihren wirklichen Effekt auf die Boden-WHK bezweifelt. So besagen die Ergebnisse einer Untersuchung der Arbeitsgruppe um Hardie, dass Pyrolysekohle aus Akazienholzresten (47 Mg ha⁻¹) nur bei ganz niedrigen Wasserpotentialspannungen (also hoher Wassersättigung des Bodens) einen positiven Einfluss auf den Wassergehalt eines sandigen Lehmbodens hat (Hardie et al. 2014). D.h., dass die Biokohle beim Abtrocknen des Bodens kei-

nen Vorteil im Bereich des Pflanzen-verfügbaren Wassers erzielt hat. Ganz im Gegensatz dazu fanden Martinsen et al. (2014) nach Zugabe von 2 bis 6 Mg ha⁻¹ Maisspindel-Biokohle deutliche Zunahmen im Pflanzen-verfügbaren Wasser in verschiedenen Böden (Texturen von Sand bis Lehm) in Zambia. Es gibt also auch im Bereich "Biokohle als Bodenhilfsstoff" noch viel Klärungsbedarf. Leider waren über die Zuversicht, einen Klimakiller-Killer (wieder-)entdeckt zu haben, die komplexen Prozessverflechtungen, die aus dem aus dem Mischen zweier hochkomplexer Systeme wie Biokohle und Boden entstehen, nicht direkt deutlich gemacht worden.

Damit Biokohlen als Bodenhilfsstoff gemäß gegenwärtiger Düngemittelverordnung einsetzbar wären, muss der Abbau der Biokohlen im Boden bestimmt werden. Eine rasche Abbaukarkeit, wie generell für Bodenhilfsstoffe gefordert, kollidiert offensichtlich mit der vorgeschlagenen Biokohle-Anwendung zur Erhöhung des C-Gehalts von Agrarböden und der Netto-Reduktion von Treibhausgas-(THG)-Emissionen (Glaser et al. 2009, Kammann et al. 2011, Vaccari et al. 2011). Allerdings kann über genaue Abbaumessungen auch eine dauerhafte Stabilität von Biokohle im Boden, also ihr Potenzial zur Steigerung der C-Sequestrierung, abgeschätzt werden.

Aerober biologischer Abbau im Boden erfolgt durch oxidative, energieliefernde Prozesse, welche CO₂ freisetzen. Um den erwartet langsamen Abbau von Biokohlen zu untersuchen wurden schon früher ¹⁴C- oder ¹³C-markierte Biokohlen mit Boden gemischt und das beim Abbau gebildete ¹⁴CO₂ oder ¹³CO₂ bestimmt (Kuzyakov et al. 2009, Luo et al. 2011). Dabei ist der Einsatz bzw. die Markierung mit dem stabilen Isotop (¹³C) umweltunbedenk-lich und auch mit weniger Aufwand verbunden als eine Markierung mit radioaktivem ¹⁴C.

Das klassische Nachweisverfahren für die ¹³C- bzw. δ^{13} C-Bestimmung ist die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IR-MS). Allerdings lassen IR-MS-Systeme kaum eine Automatisierung von Reihenmessungen aus großvolumigen Inkubationsuntersuchungen zu. Demgegenüber ist es möglich, großvolumige Probennahme zu automatisieren und vor ein seit wenigen Jahren zur Marktreife entwickeltes System der Wavelength scannedcavitiy ringdown laser spectroscopy (WS-CRDS) zu schalten (Bai et al. 2011). Die Qualität der so erhaltenen Reihenmessungen lässt auch Abbauuntersuchungen mit extrem schwer abbaubaren synthetischen Polymeren zu (Wilske et al. 2013).

Es ist inzwischen allgemein akzeptiert, dass schwer abbaubare Biokohlen aus der Pyrolyse ("trockene Torrefikation") und nicht aus der HTC ("nasse Torrefikation") stammen (Bai et al. 2013, 2014). Die Angaben über die Langlebigkeit von Biokohlen im Boden streuen allerdings über wenigstens drei Größenordnungen (Cheng et al. 2008, Czimczik & Masiello 2007, Liang et al. 2008, Zimmermann 2010). Die Streuung beruht sowohl auf unterschiedlichen Biokohle-Edukten- und -Produktionsverfahren, als auch auf den Abbaubedingungen (Wassergehalt, Temperatur, Bodenart) sowie den Mess- bzw. Schätzmethoden rezenter bzw. historischer Biokohlen. Umso mehr ist ein umfassender Vergleich von Produkten aus verschiedenen Pyrolyse- und HTC-Anlagen unter gleichen Bedingungen wünschenswert.

Es bleibt weiterhin festzuhalten, dass es auch über die Ergebnisse der gegenwärtigen Studie hinaus Forschungsbedarf im Bereich der Biokohlestabilität in Böden gibt. Mit dem Fokus auf die prinzipiellen Mechanismen des Biokohle-Abbaus konnten mögliche beschleunigende Faktoren (wie z.B. Mischung von Biokohle mit Kompost oder Stallmist; Cantrell et al. 2012, Dias et al. 2010) oder sich nur längerfristig auswirkende Stabilisierungs-Mechanismen (wie z.B. durch Biokohle-Tonmineral-Interaktion, Bruun et al. 2014, Singh et al. 2012) bisher nur unzureichend untersucht werden.

2. Zusammenfassung Vorteile und Grenzen des neuen Routineverfahrens

Das neue Routineverfahren vereint die Vorteile hoher Messgenauigkeit und großer Messkapazität. Eine weitgehende Automatisierung des Systems erhöht zudem den Standardisierungsgrad der Einzelmessung und erreicht eine starke Verringerung des Arbeitszeitaufwands für die Routinemessung. Dadurch ist es möglich, auch ein großes Probenaufkommen mit ausreichender Anzahl an Replikaten wöchentlich zu messen und gleichzeitig den Verlauf des biologischen Abbaus mit einer hohen Datendichte zu verfolgen. Außerdem ist das neue Verfahren sowohl umwelt- als auch benutzerfreundlich.

Das neue Verfahren beruht im Wesentlichen auf dem Nachweis des schwereren der beiden stabilen Kohlenstoffisotope (d.i. ¹³C). Beim aeroben biologischen Abbau von organischen Kohlenstoffverbindungen wird CO₂ freigesetzt. Entsprechend der vorherigen photosynthetischen Fixierung von ¹³CO₂ im Calvin-Zyklus wird bei der Veratmung bzw. enzymatischen Spaltung von Substrat (Biomasse oder Biokohle im Boden) auch wieder ¹³CO₂ freigesetzt. Dieses kann durch den laserspektrometrischen Detektor im neuen Mess-System (wavelength scan cavity ring-down spectrometry, WS-CRDS) gezielt nachgewiesen werden. Freisetzung und Messung von ¹³CO₂ sind unbedenklich für die Umwelt.

Das neue System kann 48 eingestellte Proben automatisch analysieren und bei einmaligem Nachladen 96 Proben pro Tag bewältigen. Es können also zwischen 240 bis 480 Proben pro Woche gemessen werden. Der tatsächliche Zeitaufwand für die tägliche Mess-Routine beschränkt sich dabei weitgehend auf das Einstellen und Anschließen der Inkubationsgefäße und das Starten des PC-gestützten Mess-Protokolls. Der automatische Probendurchlauf erfordert keinen weiteren Eingriff, wodurch mögliche Messunterschiede aufgrund variierender Handhabung entfallen.

Eine Einschränkung des Verfahrens betrifft die Ausgangs-Biomasse, deren Biokohleprodukt untersucht werden kann. Da auch ¹³CO₂ gegen eine atmosphärische Hintergrundkonzentration gemessen wird, muss die zum Einsatz kommende Biomasse gegenüber dem Boden stark an ¹³C an- oder abgereichert sein (letzteres stellt dabei eher den Ausnahmefall dar). Signifikant angereicherte Biomasse steht demgegenüber mit dem Material von C4-Pflanzen zur Verfügung; dazu gehören u.a. Miscanthus, Mais, Zuckerrohr und Hirse). Biokohlen verschiedener Produzenten und Pyrolyse-Anlagen lassen sich somit auf Basis von C4-Biomasse-Edukt vergleichen. Bei Verwendung von Miscanthus- bzw. Mais-Stängeln können dabei auch gröbere Fraktionen und verholzte Biomassen von C3-Pflanzen simuliert werden. Weitergehende eigene Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass über Vergleiche der O:C-Verhältnisse der Biokohlen auch auf die ungefähre Halbwertszeit von C3-Biokohlen rückgeschlossen werden kann, wenn vorher eine Anzahl C4-Biokohlen untersucht wurde. Da Nutzholzstämme kaum als Biomasse-Edukt in Betracht kommen, ist damit ein großer Bereich an möglichen Biomassen abgedeckt. Darüber hinaus würde sich im Einzelfall auch der Abbau von Biokohlen aus holzigen C3-Pflanzen direkt untersuchen lassen, wenn die Pflanzen z.B. unter zusätzlicher ¹³CO₂-Begasung aufgewachsen sind.

Auch das neue Routineverfahren kann den realen Langzeit-Abbau von Biokohlen in landwirtschaftlichen Flächen nicht mit Sicherheit vorhersagen. Es ist entwickelt worden, um die Abbaubarkeit bzw. Langlebigkeit verschiedener Biokohleprodukte unter standardisierten Bedingungen zu vergleichen und damit praxisrelevante Größenordnungen der Halbwertszeiten (Jahre, Jahrzehnte, Jahrhunderte) und Unterschiede zwischen Carbonisierungs-Verfahren und -Produkten darzustellen.

3. Projektbericht

3.1. Fragestellungen und Projektziele

Im Rahmen des Projekts wurden alle verfolgten Ziele erreicht. Das sind im Einzelnen:

- Die Messkapazität einer Pilotanlage wurde vervierfacht, um (a) anwendungsorientiert den bodenbürtigen Abbau möglichst vieler Biokohle-Produkte gleichzeitig untersuchen zu können, und dadurch (b) den Herstellern bzw. dem Gesetzgeber zügiger aussagekräftige Entscheidungsgrundlagen bieten zu können.
- Der Einfluss der maßgeblichen Abbaufaktoren wurde anhand verschiedener Biokohlen charakterisiert. Dazu wurden fünf Inkubationsversuche durchgeführt:
 - **A)** Grundsätzlicher Einfluss der Biokohle- und Boden-Art auf den Biokohle-Abbau (Untersuchung einer Pyro- und einer HTC-Kohle in jeweils vier Böden).
 - **B)** Einfluss unterschiedlicher Carbonisierungsverfahren und Edukte auf den Biokohle-Abbau (Untersuchung von neun Biokohlen in zwei Böden).
 - **C)** Bestimmung der Abbaurate von C3-Biokohlen in C4-Boden.
 - **D)** Einfluss der Applikationsmenge und verschiedener Bodenwassergehalte auf den Biokohle-Abbau.
 - E) Einfluss der Biokohle-Partikelgröße auf den Biokohle-Abbau.

3.2. Material und Methoden

3.2.1 Entwicklung der neuen Routinemethode

Die Entwicklung der neuen Routinemethode ging von einer Pilotanlage aus, bei der sich eine 4-Batch-Probenanordnung um ein Laserspektrometer gruppierte, das kontinuierlich diskrete Messungen von ¹²CO₂ und ¹³CO₂ durchführt (WS-CRDS: Isotopic CO₂ Analyzer, Modell G1101-i, Picarro, Sunnyvale, CA, USA). Das Analysegerät misst in Intervallen von 10 s mit einer Präzision (5 Min., 1 σ) für ¹²CO₂ von <200 nanomol mol⁻¹ (ppbv) und für ¹³CO₂ von <10 ppbv (Picarro 2009, Van Pelt & Green 2008). Die Messgenauigkeit und Stabilität eines baugleichen Gerätes wurde von Vogel et al. (2012) bestätigt. Dadurch ist es möglich, den langsamen, vollständigen biologischen Abbau von Abbau-resistenten Kohlenstoffverbindungen direkt über die ¹³CO₂-Entwicklung zu messen, wenn sich die Ziel-Substanzen über das natürliche Niveau des Bodens hinaus mit ¹³C anreichern lassen. Da die Böden der temperaten Zone ihre ¹³C-Markierung aus der Streu von C3-Pflanzen mit starker ¹³C-Diskriminierung erhalten, bietet es sich an, Biokohlen verschiedener Hersteller und Verfahren unter Einsatz von Edukten aus C4-Pflanzenmaterial zu untersuchen, da C4-Pflanzen das ¹³C in ihrer Biomasse gegenüber den C3-Pflanzen anreichern.

Um eine Charakterisierung des Biokohleabbaus parallel zur Methodenentwicklung durchführen zu können, wurde das Pilot-Mess-System in Modulbauweise erweitert (s. Abb. 1).



Abb. 1: Das für das neue Routineverfahren neuentwickelte Mess-System (a) vor und (b) nach der Kapazitätserweiterung.

Dazu wurden innerhalb von 6 Monaten (1) eine zusätzliche elektronische Steuerung durch einen weiteren Mikroprozessor (Mitsubishi Simple Application Controller, Ratin-

gen) installiert, (2) ein weiterer PC inkl. Programm zur Ansteuerung des Controllers installiert, und (3) eine weitere Ventilinsel mit 24 elektromagnetischen Flipper-Ventilen (6144 T, Bürkert, Ingelfingen) eingebaut. Die neuen Module konnten mit verringertem Messzeitverlust in die Pilotanlage integriert und verschaltet werden. Das zur operativen Reife entwickelte Mess-System verfügt jetzt über 48 automatisierte Probennahmeplätze sowie insgesamt 96 Einstellplätze. Das heißt, dass durch Umstecken aller Messköpfe von den ersten 48 auf die nächsten 48 Probenflaschen innerhalb eines Arbeitstages (8 Stunden) insgesamt 96 Proben gemessen werden können.

Die neue Routinemethode im Arbeitsablauf

(1) Biokohle-C wird in einem Boden-C_{org}-Äquivalent von 50% mit 200 g LUFA-Boden (bevorzugt Boden 2.1 und 2.2, lufttrocken und auf 2mm gesiebt) gemischt. Die Biokohle/ Boden-Probe wird in 500-ml Glasflaschen (z.B. DURAN Vierkant-Laborflaschen, Schott, Mainz) überführt, mit demineralisertem Wasser auf 40% Boden-Wasserhaltekapazität befeuchtet und bei 25°C inkubiert. Als Referenzproben dienen 200 g-Boden ohne Biokohlezugabe. Alle Proben und Referenzproben werden in 4 Replikaten ausgeführt.

(2) Die ersten Messungen erfolgen täglich von Tag 1 bis 7 nach der Befeuchtung. Ab der zweiten Woche wird wöchentlich gemessen, nach jeder Messung wird der Wassergehalt kontrolliert und gegebenenfalls wieder auf 40% WHC eingestellt. Oberhalb von 200 Tagen kann in zweiwöchigen Abständen gemessen werden, die Kontrolle der Probenfeuchte sollte aber wöchentlich erfolgen.

(3) Aus der Klimakammer (25°C, 70% RH) kommend werden die Proben in die Temperierwannen (25°C) gestellt und die Messköpfe angeschlossen (Abb. 1b). Vor der Messung wird der dynamische Gasüberstand von jeweils 24 Proben durch eine zweistündige Belüftung mit Sammelfluss-gleichem Volumen (22 mL min⁻¹) äquilibriert. Mit Programmstart läuft das Messprogramm ohne Begrenzung acht 6-Batches ab. Werden die Messköpfe von Probe 1 bis 48 nach der Messung nicht auf neue Gefäße umgesetzt, dann werden die Proben 1 bis 48 erneut gemessen. Die Messköpfe jedes Batch werden bald nach der Messung umgesetzt, damit die Äquilibrierungszeit für alle Proben konstant ist.

(4) Der eigentliche Messvorgang des in einer Probe bzw. Referenzprobe produzierten ¹³CO₂ dauert 7 Minuten. Zunächst wird der Gasweg von der Einzelprobe zum Analysator geschaltet. Während das WS-CRDS kontinuierlich misst und aufzeichnet, dient die Probegaszuleitung der ersten drei Minuten zur Spülung des Gasweges, und nur aus den 6 Messungen der 4. Minute wird der Probenmittelwert berechnet. Danach wird auf Aussenluft geschaltet, 2 Minuten gespült und die 6 Messungen der insgesamt 7. Minute zum Mittelwert der Aussenluft berechnet. Danach wird auf die nächste Probe geschaltet.

(5) Die mathematische Auswertung der Ergebnisse wird unter 3.2.5 dargestellt.

(6) Die Halbwertszeit der Biokohlen wird mit einem Doppelt-Exponentiellen Modell nach Bai et al. (2013) berechnet.

(7) Die erforderliche Gesamtdauer der Messung zur Abschätzung der Halbwertzeit kann in Grenzen variieren, sollte aber 180 Tage nicht unterschreiten.

3.2.2 Begleitende Untersuchungen

Das Mess-Schema für begleitende Untersuchungen umfasst

- a) die Bestimmung von C_{org} , δ^{13} C, N, C/N, und pH von Biokohlen und Böden,
- b) das Monitoring des Probenwassergehalts,
- c) die Untersuchung des Einbaus von Biokohle-C in die mikrobielle Biomasse (C_{mic}, abhängig vom erwarteten Gesamtabbau).

Zur Bestimmung von c) wird das δ^{13} C in der mikrobiellen Biomasse des Bodens von Proben und Referenzproben verglichen. Die Extraktion der dafür zu bestimmenden Kohlenstoff-Fraktionen C_{org} und C_{mic} erfolgt nach der Chloroform-Begasungs-Methode (Vance et al. 1987, Esperschütz et al. 2009).

3.2.3 Biokohlen und Böden

Die beiden Hauptarten der in Deutschland produzierten Biokohlen wurden untersucht. Das sind zum einen Biokohlen aus dem Pyrolyseprozess (Pyro-Kohle) sowie zum anderen Kohlen aus Hydrothermaler Carbonisierung (HTC-Kohle). Insgesamt wurden in der Studie fünf Pyro- und acht HTC-Kohlen eingesetzt. Die Tabellen 1 und 2 fassen Hersteller und Art der Biokohle, die Eingangsbiomassen (hiernach Edukte genannt) sowie die wichtigstenEigenschaften der 13 untersuchten Biokohlen zusammen.

Nr.	Kurzbe- zeichnung	Art	Hersteller / Bezugsquelle
1	PYR 1	Pyrolyse-Kohle	Fa. PYREG, Dörth
2	PYR 2	Pyrolyse-Kohle	Anlage der Fa. PYREG, Dörth
3	CT1	Pyrolyse-Kohle	Schottdorf MVZ GmbH, Augsburg
4	UK1	Pyrolyse-Kohle	UK Biochar Centre, Edinborough
5	ART 1	HTC-Kohle	Laborreaktor Fa. Artec Biotechnologie GmbH, Bad Königshofen
6	ART 2	HTC-Kohle	Laborreaktor Fa. Artec Biotechnologie GmbH, dito
7	HÖX 1	HTC-Kohle	Laboranlage Prof. Ramke, Hochschule Ostwestfalen-Lippe; frisch (ungewaschen)
8	HÖX 2	HTC-Kohle	Laboranlage Prof. Ramke, dito; frisch (gewaschen)
9	SLT 1	HTC-Kohle	Reaktor der Hydrocarb GmbH; Hr. Schlitt, Kirtorf
10	MPI	HTC-Kohle	MPI Kolloid- und Grenzflächenforschung (Prof. Antonietti), Potsdam
11	RUEB 1	HTC-Kohle	Bezug von Dr. C. Kammann, Pflanzenökologie, JLU Gießen
12	pyrBC	Pyrolyse-Kohle	Bezug von Dr. C. Kammann, Pflanzenökologie, JLU Gießen
13	htcBC	HTC-Kohle	Bezug von Dr. C. Kammann, Pflanzenökologie, JLU Gießen

Tab. 1: Übersicht der im Projekt untersuchten Pyrolyse- und HTC-Kohlen (mit Bezugsquellen).

Nr.	Kurzbe-	Edukt	Pflanzen-	δ ¹³ C (‰)	С%	N%
	zeichnung		Тур			
1	PYR 1	Miscanthus	C4	-14,8	64,44	0,26
2	PYR 2	Grünschnitzel	<u>C3</u>	-27,3	47,20	0,22
3	CT1	Maisspindeln	C4	-14,7	73,40	0,35
4	UK1	Miscanthus	C4	-14,7	60,26	0,32
5	ART 1	Maissilage	C4	-12,9	53,70	1,32
6	ART 2	Maissilage	C4	-13,2	66,79	1,84
7	HÖX 1	Maissilage	C4	-12,9	57,63	1,02
8	HÖX 2	Maissilage	C4	-13,2	59,55	0,96
9	SLT 1	Miscanthus	C4	-12,7	50,41	0,20
10	MPI	Mais	C4	-12,9	65,41	1,22
11	RUEB 1	Zuckerrübenschnitzel	<u>C3</u>	-28,2	47,95	1,71
12	pyrBC	Miscanthus	C4	-14,2	76,10	0,63
13	htcBC	Miscanthus	C4	-12,4	52,10	0,31

Tab. 2: Edukte sowie δ^{13} C-, C- und N-Gehalt der untersuchten Biokohlen.

Vier Standardböden der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer (LUFA Speyer) wurden für die Versuche eingesetzt (http://www.lufa-speyer.de /soil.html: LUFA 2.1. 2.2. 2.3 und 2.4). Als potenzielle Flächen für Biokohleeinsatz gelten aus agronomischer Sicht vor allem landwirtschaftliche Flächen mit sandigen Böden. Ohne zusätzliche Carbon Credits wären Lehmböden vermutlich die Flächen, bei denen Biokohlen zuletzt eingesetzt würden.

Außerdem wurden zwei C4 Böden (i.e. Böden, die ihre C-Zufuhr langjährig aus der Streu von C4-Pflanzen bezogen haben) für die Charakterisierungsversuche eingesetzt. Durch die ¹³C-Anreicherung in C4-Pflanzen, gegenüber den in unseren Breiten dominierenden C3-Pflanzen, wird auch der Boden über die Streu zunehmend mit ¹³C angereichert.

Kurzbe- zeichnung	Bodenart	Wasserhalte – kapazität (Gew.%)	δ ¹³ C (‰)	С%	N%
LUFA 2.1	Sand	31,4	-27,53	0,68	0,04
LUFA 2.2	lehmiger Sand	45,2	-27,84	1,93	0,17
LUFA 2.3	sandiger Lehm	35,6	-25,05	0,99	0,08
LUFA 2.4	Lehm	44,7	-21,00	2,53	0,24
C4m	lehmiger Sand	15,8	-19,29	2,34	0,16
C4z		17,4	-16,06	0,88	0,09

Tab. 3: Charakteristika der eingesetzten zwei C4-Böden und der (C3-)LUFA-Standardböden.

Damit wurde untersucht, ob sich sowohl C3- als auch C4-Böden eignen, um den Abbau von Biokohle mit jeweils unterschiedlicher ¹³C-Signatur zu untersuchen. Die beiden C4-Böden stammten aus zwei Langzeitkulturen mit C4-Pflanzen: (i) Miscanthus (Boden C4m mit Miscanthus seit 1989, Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg, Karlsruhe); (ii) Zuckerrohr (Boden C4z, USDA – Agricultural Research Service, Coastal Plain Soil, Water and Plant Conservation Research, Florence, South Carolina).

Alle Böden wurden auf 2 mm gesiebt und bis zum Inkubationsversuch trocken gelagert.

3.2.4 Durchführung der Charakterisierungsversuche

Der Biokohle-Abbau wurde anhand der ¹³CO₂-Flussrate von Biokohle/Boden-Proben und Abzug der ¹³CO₂-Entwicklung des Bodens (Referenzproben) berechnet (s. 3.2.1). Im Rahmen des Projekts wurden fünf Versuchsreihen durchgeführt (A bis E, s. 3.1).

- A) Eine Pyrolyse-Kohle (Tab. 2 Nr. 12), eine HTC-Kohle (Nr. 13) sowie deren Miscanthus-Edukt wurden in 4 Böden (LUFA 2.1 bis 2.4) inkubiert. Die Biokohle- bzw. Eduktmenge wurde äquivalent zu 50% der vorhandenen C-Menge in der organischen Bodensubstanz (C_{org}) eingesetzt. Für jede Probe wurden die Applikationen mit 300 g Boden gemischt. Als Referenzproben dienten Bodenproben ohne Biokohle- oder Edukt-Zugabe. Von jeder Applikationsvariante und der Referenz wurden hier und in den folgenden Versuchen 4 Replikate (n = 4) angesetzt. Die Inkubationstemperatur und der Wassergehalt wurden auf 25°C und 40% Wasserhaltekapazität (WHK) eingestellt. Der Wassergehalt wurde bei allen Versuchen wöchentlich kontrolliert bzw. nachbefeuchtet. Die ¹³CO₂-Flussrate aller Proben wurde in der ersten Woche täglich und danach wöchentlich gemessen. Die Inkubationsversuche dauerten 200 Tage für LUFA 2.1 bis 2.3 bzw. 168 Tage für LUFA 2.4.
- B) Neun Biokohlen (Tab. 2 Nr. 1 und 3 bis 10) aus C4-Pflanzenmaterial wurden in 2 Böden (LUFA 2.1 und 2.2) über 360 Tage inkubiert. Dazu wurden Biokohle-Einsatzmengen äquivalent zu 3% Bodengewicht mit jeweils 200 g Boden gemischt. Referenzproben enthielten die Böden ohne Applikation. Replikatzahl, Inkubationstemperatur und Wassergehalt waren wiederum n = 4, 25°C und 40% WHK. Die ¹³CO₂-Flussrate wurde in der ersten Woche täglich, danach wöchentlich und nach 200 Tagen alle zwei Woche ein Mal gemessen.
- C) Zwei Biokohlen aus C3-Pflanzenmaterial (Tab. 2 Nr. 2 und 11) wurden in 2 C4-Böden (Tab.3, C4m u C4z) über 343 Tage inkubiert. Dazu wurden Biokohle-Einsatzmengen äquivalent zu 100% Boden-C_{org} mit jeweils 200 g eines Bodens gemischt. Referenzprobenansatz, Temperatur- und Feuchtebedingungen sowie Replikatzahl waren identisch zu (A) und (B). Die Messintervalle waren wie in (B).
- D) Eine Pyrolyse-Kohle (Nr. 1) wurde in zwei Böden (LUFA 2.1 und 2.2) über 360 Tage inkubiert. Die Biokohle-Einsatzmengen wurden variiert und äquivalent zu 25%, 50% und 100% Boden-C_{org} mit jeweils 200 g Boden gemischt. Weiterhin wurden die Wassergehalte variiert mit 20%, 40% und 60% WHK. Referenzprobenansatz, Temperaturbedingung, sowie Replikatzahl waren identisch zu (A) und (B). Die Messintervalle waren wie für (B).
- **E)** Drei Partikelgrößen-Fraktionen (2, 2–5 und >5 mm) einer HTC-Kohle (Nr. 5) und einer Pyrolysekohle (Nr. 1) wurden in zwei Böden (LUFA 2.1. und 2.2) untersucht (Abb. 5).

Biokohle jeder Fraktion wurde in den zwei Böden über 180 (HTC) bzw. 120 Tage (PyrBC) inkubiert. Dazu wurden jeweils 200 g Boden mit 0,75% (w/w) Biokohle gemischt und 40% WHK eingestellt. Referenzprobenansatz, Temperatur, sowie Replikatzahl waren identisch zu (A) und (B). Die Messintervalle waren wie für (A).

3.2.5 Datenauswertung

Das Analysegerät (WS-CRDS) im neuen Mess-System kann das ¹³CO₂-Mischungsverhältnis (µmol mol⁻¹) im Gasüberstand der Proben und Referenzproben direkt bestimmen. Mit Kenntnis des Volumens des Gasüberstands bzw. des Luftdurchsatzes durch dynamischbetriebene Einschlussgefässe ergeben sich damit direkt die Konzentrationen bzw. ¹³CO₂-Flussraten. Gleichung (1) zeigt die Berechnung der Netto-¹³CO₂-Flussrate aus dem Biokohle-Abbau (F_{net} , µg ¹³C Tag⁻¹), welche sich aus der Differenz zwischen Gesamt-¹³CO₂ - Flussrate (aus Biokohle+Boden, $F_{treatment}$) und Referenzprobe (nur aus Boden, F_{soil}) ergibt.

$$F_{net} = F_{treatment} - F_{soil} \tag{1}$$

Die aus dem Biokohle-Abbau erhaltene Netto-¹³CO₂-Flussrate pro Tag (F_{net}) wird auf die das Gewicht (g) des mit der Biokohle eingewogenen ¹³C bezogen (F_{deg} , µg g⁻¹ ¹³C Applikation Tag⁻¹; Gleichung 2).

$$F_{deg} = F_{net} \cdot \left(a \cdot \frac{c}{100}\right)^{-1} \cdot \left(1 + \left(d \cdot \left(1 + \frac{e}{1000}\right)\right)^{-1}\right)$$
(2)

mit <a> dem Gewicht der ¹³C Applikation, <c> dem Gehalt an organischem Kohlstoff (%), <d> dem ¹³C/¹²C-Verhältnis des internationalen ¹³C-Referenz-Standards (Vienna Pee Dee Belemnite, VPDB; Werner & Brand 2001) und <e> dem δ¹³C der Biokohle.

Der Biokohle-Abbau über die Zeit (${}^{13}C_{lost}$; µg µg $^{-1}$ 13 C Applikation) wird als kumulativer Abbau zwischen zwei Zeitpunkten (t und t-1) berechnet (Gleichung 3).

$${}^{13}C_{lost} = {}^{13}C_{t-1} + \left(\frac{F_{deg,t} + F_{deg,t-1}}{2}\right) \cdot (t - (t - 1))$$
(3)

mit $<^{13}C_{t-1}>$ der kumulativen Abbaumenge bis zum letzten Mess-Zeitpunkt (t-1), sowie $<F_{deg,t}>$ und $<F_{deg,t-1}>$ dem Abbau der Biokohle bis zu den Zeitpunkten t und t-1. Aufgrund des vorhergehenden Bezuges auf Tagesmengen sind t und t-1 hier also Messtage.

Die kumulativ nach der Degradation verbleibende Menge der Biokohle (${}^{13}C_{rem}$, $\mu g \mu g^{-1} {}^{13}C$ Applikation) berechnet sich aus der Differenz zwischen der Einsatzmenge (d.i., ${}^{13}C$ -Applikationsgewicht, ${}^{13}C_0$) und der kumulativen Menge an abgebauter Biokohle (${}^{13}C_{lost}$) (Gleichung 4).

$${}^{13}C_{rem} = {}^{13}C_0 - {}^{13}C_{lost} \tag{4}$$

Entsprechend wird der Biokohle-Abbau in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 2, 3, 4 und 5) als kumulativ verbleibende bzw. degradierende Einsatz-Menge dargestellt (siehe auch Abbildungen in Bai et al. 2013). Bezugsgröße ist jeweils 1 μg ¹³C, das mit der Biokohle eingesetzt wurde. Das heißt, ein Y-Achsenwert von 0.96 bedeutet, dass sich der mittels ¹³CO₂-Entwicklung gemessene Abbau über den Inkubationszeitraum zu 4% kumuliert und 96% der eingesetzten Biokohle noch im Boden vorliegen. Das nach dem Abbau rechnerisch verbleibende C muss dann gegebenenfalls noch um eine C-Menge korrigiert werden, die von Boden-Mikroorganismen aufgenommen und als mikrobieller Biomassezuwachs festgelegt wurde (s. 3.2.2). Diese C-Menge wird allerdings mit zunehmender Abbau-Resistenz (engl. Lit.: recalcitrance) der Biokohle vernachlässigbar.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Charakterisierung der Biokohlen, ihres Abbaus und der bestimmende Faktoren wird nach den eingangs erwähnten Versuchsreihen A bis E (s. 3.1) dargestellt und diskutiert.

A) Grundsätzlicher Einfluss der Biokohle- und Boden-Art auf den Biokohle-Abbau

Hierzu wurde der Abbau jeweils einer Pyrolyse- und einer HTC-Kohle sowie der verholzten Eingangsbiomasse (Miscanthus, C4) in allen vier LUFA-Böden über 200 Tage untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse sind auch in Bai et al. (2013, s. angehängte Publikation) dargestellt. Nur die Ergebnisse aus dem Teilversuch mit LUFA 2.4 (Lehm) wurden ausgeklammert und sollten aufgrund extremer negativer Priming-Effekte in einem gesonderten Artikel veröffentlicht werden. Dabei ist zu beachten, dass Lehmböden nicht als primäre Zielflächen für den Biokohleeinsatz gelten. Der Versuch zeigte insgesamt:

- (i) Die Abbauraten der eingesetzten HTC-Kohle und der Eingangsbiomasse (getrocknetes, verholztes Miscanthus) sich nicht wesentlich unterschieden, während die Abbauraten der Pyrolysekohle eine Größenordnung kleiner sind.
- (ii) Die Abbauraten der Pyrolysekohle in den vier verschiedenen Böden sich deutlich unterschieden.
- (iii) Die Unterschiede im Einfluss der Böden sind weniger deutlich beim schnellen Abbau der HTC-Kohle und der Rohbiomasse.
- (iv) Bei allen eingesetzten C-Substraten ist der Mittelwert des über 200 Tagekumulierten Abbaus in Sandboden (LUFA 2.1) geringer als in lehmigem Sand (2.2) und sandigem Lehm (2.3).

Sowohl der Herstellungsprozess als auch die Bodenart beeinflussen also die Abbauraten respektive die Verweilzeiten der Biokohlen im Boden. Die Ergebnisse des Abbaus der Pyrolyse-Kohle könnten darauf hindeuten, dass der Biokohle-Abbau durch vorhandenes organisches C im Boden (natives C_{org}) beschleunigt wird. Mit anderen Worten: Der Bio-kohle-Abbau in C_{org}-armen Böden ist langsamer und führt zu einer längeren Biokohle-C-Speicherung. Das Ergebnis war allerdings durch ähnlich-gelagerte Gradienten in N-Gehalt und pH-Wert der Untersuchungsböden nicht eindeutig.

In derselben Publikation wurden die Messdaten des Biokohle-Abbaus auch zum Test von drei Abbau-Modellen verwendet. Die Unterschiede in der geschätzten Halbwertszeit ($t_{1/2}$) von Biokohle im Boden waren z.T. erheblich. Das Qualitätskriterium des korrigierten A-

kaike-Index (Akaike 1981) zeigt an, dass ein Doppelt-Exponentielles Modell (DEM) tendenziell besser geeignet ist, eine Funktion des Biokohleabbau an die Messdaten anzupassen (und daraus eine Halbwertzeit zu schätzen) als ein Abbaumodel erster Ordnung (Einfach-exponentielles Model) oder ein logarithmisches Model nach Zimmermann (2010). Das DEM geht davon aus, dass sich eine Substanz nicht homogen abbaut, sondern es in erster Näherung zwei C-Pools gibt, von denen der eine leicht- und der andere schwerabbaubar (=recalcitrant) ist.

Für die hier untersuchten Pyrolysekohlen wies das DEM nach 200 Tagen je nach Boden ein $t_{1/2}$ von ca. 20 bis 45 Jahren aus, während die $t_{1/2}$ für HTC-Kohle und Biomasse zwischen weniger als einem und ca. zwei Jahren lag (s. auch Tab. 4, S.19 bzw. Bai et al. 2013).

B) Einfluss von Carbonisierungsverfahren und Edukten auf den Biokohle-Abbau

In einem einjährigen Versuch wurde der Abbau von drei Pyrolyse- und sechs HTC-Kohlen in den beiden sandigen LUFA-Böden (2.1 u. 2.2) untersucht. Leichte Sandböden, die oft auch einen geringen C_{org}-Gehalt haben, sind als primäre Zielflächen für Biokohleeinsatz in den gemäßigten Breiten zu betrachten.

Der Versuch mit weiteren C4-Kohlen zeigte zunächst wieder, dass die HTC-Kohlen schneller abgebaut werden als die eingesetzten Pyrolysekohlen (Abb. 2). Allerdings zeigten die Biokohle-Produkte MPI und ART2, dass es auch etwas schwerer abbaubare HTC-Kohlen geben kann, deren kurzzeitiger Abbau nicht mehr um eine Größenordnung von der der Pyrolysekohlen verschieden ist. Der Abbau der Pyrolysekohlen in beiden Böden lag nach einem Jahr zwischen 1% und 5%. Dagegen lag der Abbau der HTC-Kohlen zwischen 7% und 29%. Der nach 280 Tagen kurzzeitig beschleunigte Abbau der Pyrolysekohle UK1 ließ sich durch keinen aufgezeichneten Parameter erklären. Der Kurvenverlauf der vorhergehenden Wochen deutet allerdings darauf hin, dass es bei den UK1-Proben zwischenzeitlich zu einer Behinderung der Bodenatmung gekommen ist, welche nach Abklingen eine verstärkte Aktivität erzeugte.

Der Einfluss der Edukte auf das Carbonisierungsverfahren konnte nicht näher untersucht werden, da von keiner Anlage und gleichen Prozessbedingungen zwei Biokohlen aus zwei verschiedenen Edukten zur Verfügung standen. Allerdings kann man aus einer Gegenüberstellung von Abbauraten und Edukten feststellen, dass der Einfluss des Herstellungsverfahrens gegenüber dem Einfluss der Edukte überwiegt. Diese Bewertung ist dahingehend einzuschränken, dass Biokohlen aus reinen Holz-Edukten nicht untersucht wurden. Bei derartigen Materialen (Stamm- oder Astholz von Nadel- oder Laubbäumen) könnte möglicherweise das Edukt eine größere Rolle spielen.

Der umfangreiche Versuch zeigte somit vor allem, wie stark die Abbaubarkeit der Biokohlen von den unterschiedlichen Produktionsverfahren abhängt, das heißt insbesondere von Prozessparametern wie der Dauer, der Temperatur und dem Druck bei der Carbonisierung. Hier kann man vor allem das Beispiel der Artec-Kohlen ART1 und ART2 anführen, deren Abbau im Sand sich bei gleichem Edukt, aber unterschiedlicher Prozessdauer und -druck, um 14% unterschied (Abb. 2).



Abb. 2: Abbau von neun C4-Biokohlen aus Pyrolyse (oben) und HTC (unten) in zwei LUFA-Böden (2.1 u. 2.2) über 360 Inkubationstage. Die Messpunkte zeigen Mittelwert ± Standardabweichung (Std.abw.) von 4 Replikaten. Beachte die unterschiedliche Skalierung der Y-Achsen für die Pyrolyse und HTC-Kohlen.

Die unterschiedlichen Produktionsverfahren bzw. -Bedingungen führen dazu, dass die Biokohlen sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften haben. Ursprünglich war davon ausgegangen worden, dass vor allem die höchste erreichte Prozesstemperatur (highest temperature treatment, HTT) die Abbaubarkeit am stärksten beeinflusst. Durch weitergehende Untersuchungen wurde allerdings gefunden, dass weder HTT noch Eigenschaften wie Aschegehalt oder H/C-Verhältnis, sondern vor allem das O/C-Verhältnis der Biokohlesubstanz gut mit dem gemessenen Abbau korreliert. Bereits Spokas (2010) hatte vorgeschlagen, das O/C-Verhältnis als Indikator für die Langlebigkeit von Biokohlen zu verwenden. Dieser Vorschlag konnte jetzt mithilfe der neuentwickelten Methode, und unter Einbeziehung einer Kooperation bzw. inklusive der Messdatenerweiterung durch die unabhängige Arbeitsgruppe, verifiziert werden (Bai et al. 2014).

C) Bestimmung der Abbaurate von C3-Biokohlen in C4-Boden.

Schon Cheng & Johnson (1998) und Fu & Cheng (2002) haben über den Abbau von C3-Pflanzenmaterial in C4-Boden berichtet. Im Projekt wurden zwei C3-Kohlen (aus Pyrolyse und HTC) in zwei C4-Böden inkubiert, um die Möglichkeiten der neuen Routinemethode zu testen bzw. zu erweitern. Die Pyrolyse- und die HTC-Kohle erreichten leicht unterschiedliche Abbauraten in den zwei C4-Böden verschiedener Herkunft (Abb. 3). Das Ergebnis war zu erwarten, da auch die Abbauraten von C4-Kohlen in den LUFA-Böden unterschiedlich groß sind. Insgesamt zeigten sich vergleichbare Resultate wie bei den C4Kohlen in C3-Boden (z.B. Versuchsreihe B): Innerhalb eines Jahres werden in beiden Böden nur wenige Prozent der Pyrolysekohle, aber bis zu einem Drittel der HTC-Kohle abgebaut. Dieses Ergebnis zeigt, dass es für die neue Routinemethode auch die Möglichkeit eröffnet, den Abbau von Biokohlen aus C3-Pflanzenmaterial unmittelbar zu untersuchen.



 Abb. 3: Abbau von zwei C3-Biokohlen (Pyrolyse schwarz, HTC rot) in zwei C4-Böden (Miscanthusbzw. Zuckerrohr-Anbau) über 343 Inkubationstage. Datenpunkte zeigen Mittelwert ± Std.abw. aus n = 4. Die Nährstoffverteilung von Biokohlen und Boden war C%, N%, C/N: HTC 47.95, 1.71, 28; PyrBC 47.2, 0.22, 215; C4m 2.34, 0.16, 15; C4z 0.88, 0.09, 10.

Im Detail war interessant, dass die C3-Kohle aus Grünschnitt in beiden Böden relativ konstante Abbauraten über das Jahr aufwies. Demgegenüber zeigte die HTC-Kohle das übliche Muster mit um 20% Abbau in den initialen 50 Tagen und nur noch zwischen 5% und 9% Abbau in den nachfolgenden 293 Tagen. Der Pyrolysekohle-Abbau beträgt nach 343 Inkubationstagen 11% im C4-(Miscanthus)-Boden (C4m) und nur 5% im C4-(Zuckerrohr)-Boden (C4z). Der kumulierte Abbau der HTC-Kohle erreichte dagegen mit 25% (in C4m) bzw. 28% (in C4z) in beiden Böden annähernd das gleich Niveau. Betrachtet man nur die C- und N-Verhältnisse der beiden Kohlen und der beiden Böden, dann sieht man, dass der schnelle Abbau durch das engere C/N-Verhältnis des Zuckerrohrbodens C4z vor allem nach den initialen 50 Tagen begünstigt wird. Im Gegensatz dazu bietet der C4m Boden günstigere Bedingungen für den Abbau der Pyrolysekohle. Der C4m-Boden enthält absolut mehr als doppelt so viel Corg als der C4z-Boden. Er kann damit grundsätzlich mehr mikrobielle Biomasse unterhalten, welche wiederum mehr Exoenzyme in den Boden entlassen kann. Auch wenn die mikrobielle Biomasse durch das schlechtere C/N-Verhältnis nicht schneller wächst, so kann nach dem Konzept von Schimel und Weintraub (2003) gerade ein weites C/N-Verhältnis dazu führen, dass Abbau und Aufnahme stark entkoppelt werden. Vereinfacht schlägt das Konzept vor, dass Mikroorganismen bei schlechtem

N-Angebot "nach Stickstoff graben", d.h. Kohlenstoffverbindungen werden aufgeschlossen, um an den darin enthaltenen Stickstoff zu gelangen; dabei wird der Kohlenstoffanteil höchstens energetisch genutzt, nicht aber assimiliert (d.h. in mikrobielle Strukturen überführt). Die Ergebnisse stehen also im Einklang mit dem gegenwärtigen Verständnis von Kohlenstoffabbau im Boden.

D) Einfluss der Applikationsmenge und verschiedener Bodenwassergehalte

In diesem Versuchsblock wurden die Effekte unterschiedlicher Biokohle-Applikationsmengen (25%, 50% und 100% des nativen C_{org}) und Probenwassergehalte (20%, 40% und 60% Wasserhaltekapazität, WHK) auf den Abbau einer Pyrolysekohle (PYR1) in zwei Böden (LUFA 2.1 und 2.2) untersucht (Abb. 4). Die Applikationsmenge zeigt keinen signifikanten Effekt auf den Abbau der Biokohle im jeweils gleichen Boden. Demgegenüber sind die Abbauraten beim Wassergehalt 60% grösser als bei WHK 40% und 20%, außer im Fall von 25% Biokohle in lehmigem Sand (2.2). Im Sandboden (2.1) gibt es bei 50% Applikationsmenge ebenfalls einen signifikanten Unterschied zwischen WHK 20% und 40%.



Abb. 4: Abbau einer Pyrolysekohle (PYR1) in zwei LUFA-Böden bei 25°C über 360 Inkubationstage. Variiert wurden drei Wassergehalte (farbige Signaturunterschiede in % WHK) und drei Applikationsmengen (25%, 50% und 100% des nativen C in der organischen Bodensubstanz, jeweils von oben nach unten). Datenpunkte zeigen Mittelwert ± Std.abw. aus n = 4.

Mikroorganismen sind generell wechselfeucht und werden durch Wasser aktiviert. Entsprechend ist der Bodenwassergehalt einer der Haupteinflussfaktoren der mikrobiellen Bodenaktivität. Suboptimale, optimale oder überoptimale Wassergehalte führen zu großen Unterschieden in der Bodenatmung. Bei überoptimalem Bodenwassergehalt ist v.a. die Gasdiffusion behindert, wodurch weder ausreichend O₂ in den Boden gelangt, noch die gebildeten Mengen CO₂ aus dem Boden entweichen können.

Vorversuche mit einer Parabraunerde (Versuchsgut Rauischholzhausen der Universität Gießen) hatten auf Optimum des Wassergehalts von 40% WHK ergeben, weshalb als Standardfeuchtegehalt für die späteren Versuchsreihen 40% gewählt wurde. Die physikalische Basis der Wasserhaltekapazität weist aber bereits darauf hin, dass das günstigste Verhältnis zwischen der Menge an aktivierendem Bodenwasser und zur Gasdiffusion beitragendem, konnektivem Porenraum bei unterschiedlichen Bodenarten (Böden unterschiedlicher Textur) unterschiedlich sein muss. Entsprechend ist der optimale Wassergehalt in sandigen Böden mit gröberer Textur höher und liegt bei LUFA 2.1. und 2.2 eher bei 60% als bei 40% WHK. Allerdings wird es unter temperatem Klima kaum Monate mit Niederschlags-und Verdunstungsbedingungen geben, in denen sandiger Oberboden (0– 30 cm) über längere Zeiträume hinweg 60% oder höhere WHK aufweisen. Im Hinblick sowohl auf mittelfristige Abbaumessungen (z.B. über 360 Tage) als auch auf die Methodenstandardisierung bzgl. verschiedener Böden (z.B. LUFA 2.1 Sand gegenüber 2.4 Lehm) wird daher empfohlen, Abbauuntersuchungen in erster Linie mit einem Wassergehalt von 40% WHK durchzuführen.

Auch bei konstanter Feuchte von 60% WHK und günstiger Temperatur von 25°C wurden die Pyrolysekohlen innerhalb eines Jahres nur zu ca. 4% abgebaut. Dieses Ergebnis bekräftigt, dass sich Pyrolysekohlen generell zur Erhöhung des Boden-C-Gehaltes eignen, auch wenn Halbwertszeiten von mehreren hundert oder tausend Jahren durch die gegenwärtigen Laboruntersuchungen nicht bestätigt werden konnten.

E) Einfluss der Biokohle-Partikelgröße auf den Biokohle-Abbau.

In der Praxis setzen sich Biokohleprodukte aus einem weiten Spektrum an Partikelgrößen zusammen. Der Abbau von drei Partikelgrößen (2, 2–5 und >5 mm Siebdurchgang) der HTC-Kohle (ART 1) und der Pyrolysekohle (PYR 1) wurde in zwei Böden (LUFA 2.1. und 2.2) untersucht (Abb. 5). Der Abbau der HTC-Partikelgröße 2 mm erreichte in einem halben Jahr 20% und 19% in LUFA 2.1 und 2.2. Der Abbau der Partikelgrößen >5mm lag signifikant höher bei entsprechenden 31% und 29%. Die Abbauraten der Partikelgröße 2–5 mm lag nur unwesentlich unter denjenigen der >5-mm Kohle. Die Abbauraten der HTC-Biokohle steigen also über den untersuchten Bereich an Partikelgrößen an. Der Abbau der Pyrolysekohle lag zwischen 0% und 1.1%. In lehmigem Sand wurden die Partikelgrössenklassen 2-5 mm und >5 mm schneller abgebaut als die feinste Partikelfraktion (Abb. 5c). In Sand gab es keine signifikanten Unterschiede im Abbau.

In erster Näherung sollten kleinere Partikel bei gleicher Einsatzmenge dem Abbau eine größere Oberfläche anbieten als größere Partikel. Nach Brady & Weil (2007) kann aber auch die Bereitstellung von protektiven Nischen für mikrobielles Wachstum wichtig sein. Das Ergebnis deutet also darauf hin, dass die HTC-Kohle nicht nur insgesamt ein gutes Abbau-Substrat für Mikroorganismen darstellt, sondern dass sich die mikrobielle Aktivität offensichtlich nicht nur an der Oberfläche, sondern bevorzugt auch im inneren Bereich der HTC-Kohle entfaltet hat. Das muss sich bei Pyrolyse-Kohlen nicht zwangsläufig analog verhalten, da diese möglicherweise ausreichend Porenraum zur Verfügung stellen, aber physiologisch weniger günstigere Bedingungen (z.B. hoher Anteil an aromatischen Kohlenstoffverbindungen und schlechteres C/N-Verhältnis) für die Mikroorganismen bieten. Die Ergebnisse lassen insgesamt gesehen keine eindeutigen Rückschlüsse auf das Abbauverhalten verschiedener Pyrolysekohle-Partikelfraktionen zu.



Abb. 5: Abbau einer HTC- (ART 1; a, b) und einer Pyrolysekohle (PYR 1; c, d) in zwei LUFA Böden über 180 bzw. 120 Inkubationstage. Variiert wurde zwischen drei Biokohle-Partikelgrößen (2, 2–5, >5 mm). Datenpunkte zeigen Mittelwert ± Std.abw. aus n = 4. Beachte die unterschiedliche Ordinaten-Skalierung von 5a, b und 5 c, d

Im Anschluss an die Abbauuntersuchungen wurden von der Abt. Mikrobiologie der Recycling-Prozesse der Universität Gießen Festproben aus den verschiedenen Varianten des Versuchs E entnommen. Nach Extraktion, PCR und Denaturierender Gradienten-Gel Elektrophorese wurde nach generellen Unterschieden in den mikrobiellen Populationen auf Grundlage von 16S-rRNA Gensequenzanalysen gesucht. Die Untersuchung mit dieser relativ unspezifischen, aber allgemein für Screenings eingesetzten Methode ergab keine signifikanten Unterschiede in den mikrobiellen Populationen (Wilske et al., Manuskript z. Einreichung). Das Ergebnis weist als erste Näherung darauf hin, dass mit dem Einsatz der Biokohlen keine größere Änderung in der mikrobiellen Ausstattung der untersuchten Böden eingetreten ist. Das Ergebnis veranlasst also nicht zu ökologischen Bedenken hinsichtlich massiver Änderungen in der Zusammensetzung der mikrobiellen Bodenorganismen, welche sich ansonsten auch saisonal oder durch Zugabe anderer Bodenhilfsstoffe ändert bzw. ändern kann.

3.4 Bewertung der Biokohlen-Stabilität

Der Abbau der vier Pyrolyse-Kohlen variierte zwischen 0 und 11% in einem Jahr. Vor allem bei geringen Bodenwassergehalten ist der Abbau stark eingeschränkt. Bei allen Versuchen sind niedrige Temperaturen, und bei WHK ≥40% sind auch Trockenphasen im Jahr nicht einbezogen. D.h., dass der Abbau im Freiland geringer ausfallen wird. Pyrolyse-Kohle-t_{1/2} ab der Größenordnung 20 a deuten darauf hin, dass es mehr als 100 bis mehrere 100 Jahre dauert bis Biokohle-C fast ganz abgebaut ist. Ergebnisse einzelner Faktor-Kombinationen weisen darauf hin, dass Pyrolyse-Kohle auch in größeren Mengen (t_{1/2}> 100 a) mehrere hundert Jahre im Boden verbleiben kann. Vor allem das Auftreten von negativem priming (n p) führt dazu, dass die t_{1/2}-Werte sehr variabel ausfallen bzw. sich nicht berechnen lassen. Die auf 360-Tage-Daten geschätzten Halbwertzeiten von HTC-Kohlen liegen zwischen wenigen und wenigen Zehner-Jahren, was HTC-Kohlen im Vergleich zu Pyrolyse-Kohlen nicht für die Nutzung zur C-Sequestrierung empfiehlt.

Ver-		Edukt	HTT /p*	Boden	BC-C/WHC	Mess-	Abbau	t _{1/2}
such			(°C/bar)		(Partikel)	tage	%	(a)
D	PYR 1	Misc.	650°	SS	25/20	360	(<<0=) 0	n p
D				SS	50/20		(<i><0 =</i>) 0	np
D				SS	100/20		<<1	764
D				SS	25/40		(<i><0 =</i>) 0	n p
D				SS	50/40		<<1	np
<u>B</u>				SS	100/40		<1	(52) 174
D				SS	25/60		2	130
D				SS	50/60		2	n p
D				SS	100/60		3	39
D				LS	25/20		(<i><<0 =</i>) 0	np
D				LS	50/20		1	123
D				LS	100/20		>1	143
D				LS	25/40		<1	174
D				LS	50/40		1	78
<u>B</u>				LS	100/40		3	(59) 45
D				LS	25/60		1	50
D				LS	50/60		3	25
D				LS	100/60		3	27
Е				SS	(2)	120	1	np
Е				SS	(2-5)	120	<1	np
Е				SS	(5)	120	1	22
Е				LS	(2)	120	(<i><0 =</i>) 0	np
Е				LS	(2-5)	120	1	n p
Е				LS	(5)	120	1	>1000

Tabelle 4. Abbauraten und Halbwertzeiten der untersuchten Biokohlen

Ver-		Edukt	HTT /p ¹	Boden	BC-C/ WHK	Mess-	Abbau	t _{1/2}
such			(°C/bar)			tage	% ²	(a)
С	PYR 2	Grünschn.		C4m	[3]/40	343	11	6
С				C4z	[3]/40	343	5	16
В	CT1	Maisspin	550°	SS	100/40	360	4	(8) 49
В				LS	100/40	360	5	(7) 19
В	UK1	Misc	500°	SS	100/40	360	3	(13) 78
В				LS	100/40	360	<<1	(10) 44
В	ART 1	Maissil	180°/*	SS	100/40	360	23	(1) 14
В				LS	100/40	360	26	(1) 9
Е				SS	(2)	180	20	9
Е				SS	(2-5)	180	28	6
Е				SS	(5)	180	31	12
Е				LS	(2)	180	19	8
E				LS	(2-5)	180	26	5
E				LS	(5)	180	29	4
В	ART 2	Maissil	230°/*	SS	100/40	360	7	(5) 20
В				LS	100/40	360	9	(3) 34
В	HÖX 1	Maissil	180°/*	SS	100/40	360	18	(2) 9
В				LS	100/40	360	16	(2) 13
В	HÖX 2	Maissil	180°/*	SS	100/40	360	20	(2) 9
В				LS	100/40	360	18	(2) 13
В	SLT 1	Misc	200°/*	SS	100/40	360	29	(1) 6
В				LS	100/40	360	27	(1) 9
В	MPI	Mais	200°/*	SS	100/40	360	7	(7) 15
В				LS	100/40	360	6	(6) 20
С	RUEB 1	Rübschn		C4m	[3]/40	343	26	7
С				C4z	[3]/40	343	28	5
А	pyrBC	Misc		SS	50/40	200	(<0 =) 0	20
А				LS	50/40	200	<3	15
А				SL	50/40	200	1	45
A	htcBC	Misc		SS	50/40	200	27	<1
А				LS	50/40	200	30	1
Α				SL	50/40	200	30	2

Tabellenerklärung: Abfolge der Biokohlen wie in Tab. 1 und 2; Edukte sind abgekürzt, dito Sand SS, lehmiger Sand LS, sandiger Lehm SL und Lehm LL; Inkubationstemperatur 25°C; HTT zeigt die Pyrolysetemperatur oder Temperatur/Druck* von HTC-Kohlen soweit bekannt; BC-C kennzeichnet die Zugabe von Biokohle in % Boden-C_{org} oder [3] Gewichts-% bezogen auf Bodengewicht, WHK zeigt Probenwassergehalt, wo Partikel-Größen () variiert wurden betrug die Biokohlezugabe 0.75% wt/wt des Boden und WHK war 40%; Abbauwerte sind auf ganze Zahlen gerundet, Unterschiede im Abbauverhalten sind deutlicher an $t_{1/2}$ abzulesen, $(t_{1/2})$ zeigt Schätzung nach 196 Tagen; wo DEM-Konstante k₂<0 aufgrund von negativem priming (n p), dort ist $t_{1/2}$ nicht sinnvoll mit DEM berechenbar.



Abb. 6: Graphische Beispiele der Anpassung des Doppelt-Exponentiellen Modells (est: geschätzt, t_{1/2} in Jahren a). X und Y-Achse wie in Abb. 2–5 (verbleibende Menge gegen Inkubations-dauer). Beim Auftreten von negativem priming (n p) durch Pyrolysekohle wird der Abbau grundsätzlich überschätzt (Abb. a, b, d, e) bzw. kann nicht sinnvoll erfasst werden (c; n p). Dabei beschränken sich Effekte von negativem priming nicht –wie bisher angenommenauf die Initialphase des Abbaus. Die Anpassungen des DEM an den Abbau von HTC-Kohlen lag in 16 von 18 Fällen bei R² >0.99; auch bei den HTC zeigte sich am Ende der geschätzten Werte eher leichte Überschätzungen des Abbaus (d.h. Unterschätzungen von t_{1/2}, Abb. f).

4. Literaturauswertung zur Wirtschaftlichkeit des Biokohleeinsatzes im Landbau

Biokohle wird von öffentlichen und privaten Interessensgruppen als innovative Schnittstelle im Stoffstrom-Management mit Wertschöpfungs-Potenzialen in den Bereichen Klimaschutz, Energie, Landwirtschaft, Bodenverbesserung und Abfallwirtschaft propagiert. Für eine umfassende Abschätzung und Bewertung einer "Biokohlenstrategie" im Klimaschutz, d.h. einer besseren C-Sequestrierung mittels Carbonisierung (Pyrolyse, HTC) von Biomasse, sind verschiedene Faktoren zu betrachten (s. nachstehend (1) bis (4): die Bereitstellungs- und Aufnahmekapazitäten für Biokohle, die Stabilität der Biokohle-Produkte, sowie ihre Energie- und Kohlenstoff-Bilanz. Den Betrachtungen der Sequestrierungspotenziale könnte man dann z.B. Betrachtungen zu den Biokohle-Auswirkungen auf Bodenfunktionen, Bodenbiodiversität etc. folgen lassen. Die Literaturauswertung orientierte sich allerdings direkt an den realen Determinanten eines landwirtschaftlichen Biokohleeinsatzes; das betrifft vorrangig (5) Ertragseffekte und wirtschaftliche Gesichtspunkte, sowie schließlich im Gesamtkontext eines Klimaschutzkonzepts (6) alternative C-Einsparpotenziale.

Sequestrierungspotenziale

Um das Potenzial zur längerfristigen Festlegung von Kohlenstoff mittels Biokohlen abzuschätzen sind grundsätzlich vier Größen zu betrachten. Das sind (1) die Mengen, die als Ausgangsmaterial bereitstehen, (2) die Aufnahmekapazitäten der Böden für Biokohlen, (3) die Stabilität der jeweiligen Biokohlen in den verschiedenen Böden, und (4) der Kohlenstofffußabdruck der Biokohle, bis sie im Boden angekommen ist.

(1) Lehmann und Joseph (2009) zufolge beträgt die globale Netto C-Aufnahme in oberirdischer pflanzlicher Biomasse (NPP, net primary production) rund 58 Mrd. Mg C pro Jahr. Würde den Autoren zufolge davon auch nur 1% in Biokohle langfristig festgelegt, könnte damit etwa 6 % der jährlichen anthropogenen C-Emissionen (2012: 9,7 Mrd. Mg C) dem C-Kreislauf entzogen werden. Diese Kalkulation ist allerdings optimistisch: Von diesen 58 Mrd. Mg Biomasse-C entfallen 52 % auf Wälder, vor allem tropische Regenwälder, sowie 19 % auf Grasland und Savannen (Sabine et al. 2004). Die Entnahme eines Teils dieser Biomasse für Carbonisierung dürfte auf absehbare Zeit aus technologischen wie auch ökologischen Gründen ausscheiden. Unmittelbar verfügbar erscheint unter den gegenwärtigen Rahmenbedingungen nur eine NPP von ca. 3,7 Mrd. Mg C pro Jahr, die aus dem Anbau von Feldfrüchten zur Verfügung stehen. Diese Menge dient aber vorrangig der menschlichen Ernährung, als Viehfutter und zur Energiegewinnung sowie als Industrierohstoff. Nimmt man an, dass 10 % dieser Biomasse als Ausgangsmaterial für die Biokohle-Herstellung verfügbar wären, dann entspräche das einer C-Sequestrierung von ca. 4 % der jährlichen anthropogenen C-Emissionen.

(2) Für die Aufnahme von Biokohle kommen potenziell die weltweit rd. 14 Mio. km² Ackerland in Frage, in denen Biokohlen in den Boden eingearbeitet werden können. Der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in diesen Böden (0 – 1 m Tiefe) wird mit 157 Mrd. Mg C angegeben (Jobbágy und Jackson 2000), entsprechend einem mittleren C-Gehalt von rund 11 g/m². Wenn man annimmt, dass der Bodenhumus über einen Zeitraum von 20 Jahren auf das 1,5-Fache des Ausgangswertes erhöht werden kann, dann entspräche das einer jährlichen C-Festlegung von rund 4 Mrd. Mg C oder etwa 40 % der über die 20 Jahre anfallenden C-Emissionen.

Schuchardt und Vorlop (2010) schätzten das Biokohle-Potenzial für Deutschland: Demnach fallen jährlich ca. 47 Mio. Mg C in Reststoffen aus der Land- und Forstwirtschaft, der Landschaftspflege und der Lebensmittelindustrie an. Davon sind ca. 38 % aufgrund ökologischer und technischer Restriktionen nicht verwertbar, so dass theoretisch jährlich etwa 29 Mio. Mg C als Kohlenstoff-Potenzial für die Biokohle-Herstellung zur Verfügung stünden. Von diesem Potenzial an Biomasse-Reststoffen wird jedoch der weitaus größte Teil bereits anderweitig genutzt, unter anderem für die Aufrechterhaltung des Bodenhumus, als Viehfutter, zur Energiegewinnung oder zur Produktion chemischer Rohstoffe. Für eine hydrothermale Carbonisierung mit anschließender Einbringung der HTC-Kohle in Böden stehen nach Schuchardt und Vorlop (2010) lediglich rund 1,8 Mio. Mg C oder etwa 6,1% des C-Potenzials zur Verfügung stehen. Bezogen auf die CO₂-Emissionen in Deutschland 2012 von 224 Mio Mg CO₂-C würden 1,8 Mio. Mg C in HTC-Kohlen weniger als 1% C-Sequestrierung der jährlich freigesetzten C-Menge bedeuten.

Stabilität von Biokohlen in Böden

(3) Grundsätzlich ist es wissenschaftlich unumstritten, dass pyrolysierte oder auch durch Wildbrände verkohlte Biomasse-Rückstände im Boden stabiler sind als tote Biomasse selbst (s. z.B. Cheng et al. 2008). Das bedeutet, dass der C-Speicher eines Bodens, der in wiederkehrenden Zeitabschnitten Biokohle-Einträge erhält, langfristig größer ist als derjenige eines benachbarten Bodens, der diese Einträge nicht erhält. Die Anteile von recalcitranten und leichtabbaubaren C-Verbindungen schwanken jedoch sowohl in industriellen als auch "natürlichen" Biokohlen. Der Maßstab Stabilität ist im Weiteren also v.a. an die ökologischen, gesellschaftlichen oder auch nur ökonomischen Wirkerwartungen gekoppelt.

Die Stabilität respektive die Abbaugeschwindigkeit in Böden hängt, wie z.T. in den vorangehenden Abschnitten erläutert, von zahlreichen bodenbürtigen Faktoren sowie von den Materialeigenschaften der Biokohlen ab. Die Abbaurate wird im Wesentlichen von der Intensität der Mineralisierungsprozesse in einem Boden bestimmt, die wiederum von Faktoren wie Feuchte, Temperatur, Durchlüftung, pH-Wert, Aktivität des Bodenlebens und der Nährstoffversorgung gesteuert werden.

Zusammengefasste Ergebnisse zur Halbwertzeit von Pyrolyse- und HTC-Biokohlen aus eigenen Versuchen (also Daten, die mit der neuen Routinemethode gewonnen wurden) sowie einer umfangreichen Literaturrecherche sind in Abbildung 7 dargestellt (Quellen: Bach et al. 2013, Bai et al. 2011, 2013, Bruun 2011, Cayuela et al. 2010, Gajic et al. 2012, Kern 2013, Lou et al. 2011, Quayyum et al. 2012, Rogovska et al. 2008, Singh and Cowie 2010, Zang et al. 2012). Die Abbildung zeigt, dass die Halbwertzeiten über einen weiten Bereich streuen. Der Median der 49 Pyrolysekohlen liegt bei 27 a mit einer Bandbreite von 1 a bis >1000 a; für die 27 HTC-Kohlen wurde als Median 2,0 a mit einer Streuung von 0,5 bis 31 a ermittelt.



Abb. 7: Häufigkeitsverteilung der Halbwertzeiten von 49 Pyrolyse- und 27 HTC-Kohlen in Jahren (a) nach diversen Autoren und Bestimmungsverfahren (Balken = 5%/95%-Quantil, Säule= 25/75%-Quantil)

Nach Stand der Kenntnis sind Pyrolyse-Kohlen somit deutlich widerstandsfähiger gegen mikrobiellen Abbau in Böden als HTC-Kohlen. Für beide Carbonisierungsverfahren gilt tendenziell: je intensiver die Carbonisierung, d.h. je höher die Spitzentemperatur, je länger die Dauer der Carbonisierung und bei HTC-Verfahren je höher der Druck, umso weiter werden das C/H- und das C/O-Verhältnis der entstehenden Biokohle, d.h. umso Kohleähnlicher wird das Endprodukt. Damit steigt tendenziell auch die Stabilität bei Einbringung in Böden (Bai et al. 2014). Das Ausgangsprodukt ist dabei nachrangig; ausschlaggebend sind an erster Stelle das Carbonisierungsverfahren (Pyrolyse, HTC) und an zweiter Stelle die jeweiligen Prozessparameter. Daneben hängt die Zugänglichkeit der in Böden eingebrachten Biokohle für mikrobiellen Abbau auch von deren Partikelgröße ab.

Die Literaturauswertung zeigte weiterhin, dass bei Aussagen zur Stabilität von Biokohlen eine gewisse Vorsicht geboten ist. Die angewandten Methoden und Messverfahren der verschiedenen Autoren sind nur eingeschränkt miteinander vergleichbar, zudem beziehen einige Autoren die CO₂-Freisetzung in Abbauversuchen nicht auf die zugegebene Menge Biokohle, sondern auf die Gesamtmenge Boden.

Es ist festzuhalten, dass Pyrolyse-Biokohlen bezüglich ihrer Materialeigenschaften durchaus ein Potenzial zuzuschreiben ist, den Kohlenstoffgehalt von Ackerböden längerfristig zu erhöhen. Mit welcher Halbwertzeit dieser Kohlenstoff im Boden bleibt, lässt sich jedoch nach derzeitigem Kenntnisstand nicht zuverlässig anhand von Parametern wie Biokohle-Ausgansmaterial oder Herstellungsbedingungen vorhersagen. Mit anderen Worten, Abbauuntersuchungen wie z.B. mit der im vorliegenden Projekt entwickelten Methode sind mittelfristig unerlässlich.

Biokohle und C-Bilanz

(4) Eine Biokohlestrategie als Maßnahme zum Klimaschutz erfordert weiterhin, dass die Prozesskette zur Herstellung der Biokohle (Gewinnung und Transport der Biomasse, Transport zur Anlage, Carbonisierung, Behandlung/Aufbereitung von Abfallstoffen, Transport zur Ausbringungsfläche) möglichst CO₂-effizient verläuft. Zentrale Stellgröße ist die Energiebilanz des Carbonisierungsverfahrens. Praxisdaten über die Energie- und C-Bilanz von Pyrolyse- und HTC-Anlagen im technischen Maßstab sind bislang nur vereinzelt veröffentlicht worden und erlauben aus Sicht der Autoren derzeit keine zusammenfassende Bewertung. Zu dieser Frage sind in Zukunft dringend weitere Untersuchungen durchzuführen.

Wirtschaftlichkeit des Biokohleeinsatzes in der Landwirtschaft

(5) Aus der Perspektive eines landwirtschaftlichen Betriebsleiters hängt die Entscheidung, Biokohle als Produktionsmittel (Dünger bzw. Bodenverbesserungsmittel) einzusetzen, im Wesentlichen von der Wirtschaftlichkeit dieser Maßnahme ab. Zu den Ertragseffekten von Biokohle in der Landwirtschaft liegen mittlerweile eine Reihe von Reviews vor (Biedermann und Harpole 2013, Gurwick et al. 2013, Ippolito et al. 2012, Jeffery et al. 2011, Spokas et al. 2012). Für die folgenden Ausführungen wurden aus diesen Reviews alle Ergebnisse aus Freilandversuchen mit Angaben zum Ertrag an vermarktungsfähiger Biomasse ausgewertet (Abb. 8).



Abb. 8: Häufigkeitsverteilung der Ertragseffekte von Biokohlen in Freilandversuchen für vier Kulturarten (bzw. Gruppen) nach Literaturergebnissen, insges. n = 296 Kontraste, d.h. Ertrag "mit" relativ zu "ohne" Biokohle-Zugabe (Quellen s. Text; Balken = 5%/95%-Quantil, Säule = 25/75%-Quantil)

Insgesamt wurden 296 Einzelergebnisse zum Ertragsunterschied "ohne" vs. "mit" Biokohle berücksichtigt. Dabei wurde in 178 Fällen ein Mehrertrag und in 111 Fällen eine Ertragsminderung festgestellt; von den 298 Ergebnissen sind insgesamt nur 86 Differenzen signifikant. Die Ergebnisse zeigen eine große Streubreite, die Mediane der relativen Ertragsänderungen betragen für Körnermais (n=69) 1,073, für Getreide (ohne Mais; n=77) 1,033, für Reis (n=69) 1,063 und für sonstige Kulturen (n=81) 1,019.

Zur überschlägigen Abschätzung der Wirtschaftlichkeit eines Biokohle-Einsatzes wurde – nur für die 92 Versuchsergebnisse mit positivem Ertragseffekt – der Ertragszuwachs mit Weltmarktpreisen (Jahr 2013) belegt und auf die Menge an zugeführter Biokohle bezogen (Abb. 9).



Abb. 9: Erlöszuwachs (in Weltmarktpreisen 2013) pro Mg gedüngter Biokohle als Funktion der Biokohle-Düngermenge insgesamt; nur Ergebnisse aus einjährigen Versuchen mit Mehrertrag.

Im Median wurden 10 Mg Biokohle pro Hektar in den Boden eingebracht; pro 1 Mg wurde in diesen Versuchen (nur mit positiver Ertragsänderung) ein Mehrerlös von 13,60 US-\$ erzielt (in Weltmarktpreisen der entsprechenden Produkte 2013).

Damit ist ein erster Orientierungswert gegeben, in welcher Größenordnung die Rentabilitätsschwelle für Biokohle-Anwendung in der Landwirtschaft zu suchen wäre. In der betrieblichen Kalkulation sind jedoch weiterhin auch die Kosten für Ausbringung und Einarbeitung in Höhe von ca. 10 bis 30 € pro Mg Biokohle zu berücksichtigen (Maschinenringsätze in Deutschland). Bezieht man diese Kosten mit in die Betrachtung ein, dann wäre auch in der Mehrzahl der positiven Versuche der Biokohleeinsatz nicht rentabel gewesen.

Einschränkend ist darauf hinzuweisen, dass ca. die Hälfte der insgesamt 296 Kontraste nur auf einjährige Versuche zurückgeht. Mehrjährige Feldexperimente gibt es nur vergleichsweise wenige, die längsten (bislang publizierten) Zeitreihen umfassen vier Versuchsjahre. In diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Ertragswirkung (positive wie negative) einer einmaligen Biokohlegabe über die mehrjährige Versuchsdauer tendenziell angehalten hat. Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sind also die Kosten einer einmaligen Biokohle-Düngung auf eine mehrjährige, bislang allerdings in ihrer Dauer nicht näher einzugrenzende Zeitspanne zu verteilen. Mittlere Ertragszuwächse von 38% bis 45%, wie sie bspw. von Lehmann und Josephs (2009) angegeben werden, sind in Anbetracht der hier ausgewerteten Datenbasis offensichtlich sehr optimistisch oder gehen auf eine selektive Literaturauswahl zurück.

Förderung einer Biokohlestrategie?

(6) Eine Biokohlestrategie zur C-Sequestrierung steht wirtschaftlich in Konkurrenz zu anderen Vermeidungsstrategien von C-Emissionen. Aus Sicht der ökonomischen Effizienz sollten vorrangig diejenigen Technologiepfade verfolgt bzw. gefördert werden, die die geringsten volkswirtschaftlichen Kosten verursachen bzw. den größten Nutzen stiften. Die folgende Abbildung 10 gibt eine Übersicht der CO2-Vermeidungskosten der z.Zt. meist-diskutierten Maßnahmen.



Abb. 10: CO₂-Vermeidungskosten verschiedener Maßnahmen (Balken = Min-Max; n. verschied. Quellen); Kalkulation der Vermeidungskosten durch Biokohle: Produktionskosten nach McCarl et al. (2009) und basierend auf 70% C in der Frischmasse.

McCarl et al. (2009) haben die Wirtschaftlichkeit von Biokohlen am Beispiel von zwei Verfahrensketten in den USA untersucht und kommen auf Kosten von netto rd. 45 US-\$ (fast pyrolysis) bis 70 US-\$ (slow pyrolysis) pro Mg Biokohle. Den Verkaufswert von Biokohle haben die Autoren dabei mit 2 bzw. 16 US-\$ pro Mg angesetzt.

Setzt man einen C-Gehalt in Biokohle von 70 % an, dann resultieren daraus CO₂-Vermeidungskosten von rund 175 bis 275 € pro Mg Biokohle. Kraft-Wärme-Kopplung bei der Energieerzeugung sowie Wärmedämmung von Gebäuden sind unter den derzeitigen Preis-Kosten-Verhältnissen offensichtlich die mit Abstand kostengünstigsten Verfahren zur CO₂-Einsparung; eine Biokohlestrategie liegt hier im mittleren Bereich der CO₂-Vermeidungskosten.

Sollten im politischen Raum Überlegungen für eine finanzielle Förderung einer Biokohlestrategie für den Klimaschutz angestellt werden, dann wäre aus Sicht der Autoren zu fordern, dass aus Gründen der ökonomischen Effizienz deren CO₂-Vermeidungskosten volkswirtschaftlich nicht höher liegen dürfen als die günstigsten alternativen Technologien (zzt. KWK und Wärmedämmung). Auch der Einbezug von Biokohle in den Handel mit CO₂-Zertifikaten würde beim momentanen Preis der Emissionszertifikate von rund 5 €/Mg CO₂ (entsprechend rd. 1 €/Mg C) an der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nichts ändern. Zudem ist die Dauerhaftigkeit der CO₂-Festlegung (Halbwertzeit der Biokohlen) ein kritischer Produktparameter, der über die preisliche Bewertung von Biokohlen im Zertifikathandel mit entscheidet.

In einer Reihe von Publikationen wird als weiterer Effekt einer Biokohlegabe eine Verminderung der N₂O-Freisetzung aus Böden beschrieben. Wenn die Verminderung dieses wichtigen Treibhausgases regelmäßig und in quantitativ relevantem Umfang festgestellt werden kann, dann würde das sicher einen weiteren bewertungsrelevanten Aspekt einer Biokohlestrategie darstellen.

Bewertung von HTC-Biokohlen durch die FNR

Die Fachagentur Nachwachsende Rohstoff (FNR) steht Biokohle und insbesondere HTC, die aus speziell dafür angebauter Biomasse hergestellt wird, zu Düngungszwecken eher reserviert gegenüber. Als Schlussfolgerung der Tagung "Hydrothermale Carbonisierung – Chancen für die Landwirtschaft?" (FNR, 2011) kam die FNR zu einer sehr dezidierten Bewertung:

"Über die energetische Nutzung der festen HTC-Produkte hinaus ist der Einsatz von HTC-Produkten im Bereich Düngemittel und verwandte Anwendungen wie Kultur-substrate oder Bodenverbesserer oder auch zur Kohlenstoff-Sequestrierung derzeit nicht Stand der Technik. Über die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der HTC-Produkte, über die mögliche Belastung an Schadstoffen und auch über das Verhalten im Boden ist derzeit sehr wenig bekannt. Der Kenntnisstand geht nicht über einige Gefäßversuche hinaus, die jedoch für die landwirtschaftliche Praxis nicht belastbare Ergebnisse liefern und nur eine erste Richtung aufzeigen können. Hier sind auch langfristige Forschungsansätze notwendig. Bezüglich der Wirtschaftlichkeit von HTC-Prozessen ist festzustellen, dass diese heute nur bei Entsorgungserlösen für die Einsatzstoffe und Absatz der festen Produkte als Kohleersatz gegeben ist. Alle anderen Anwendungen, insbesondere im Bereich Kohlenstoff-Sequestrierung oder Düngemittel sind mehr oder weniger spekulativ, da die rechtlichen Grundlagen des Einsatzes von HTC-Produkten sowie ihr Wirksamkeit derzeit nicht umfänglich nachgewiesen worden. Darüber hinaus zeichnen sich im Düngemittelbereich hohe Kosten für den Einsatz allein aufgrund der auszubringenden Mengen ab."

<u>Fazit</u>

Ist Biokohle "Klimaretter oder Mogelpackung?" (so lautete das Thema des 72. ANS-Symposiums 2011). Eine zentrale Rolle der Biokohle als Klimaretter kann aus den vorstehend aufgeführten Gründen derzeit nicht erwartet werden. In Anbetracht des begrenzten Mengenpotenzials der C-Sequestrierung kann Biokohle nur ein Element einer vielgleisigen globalen Minderungsstrategie darstellen. Drei zentrale Fragen, die das mögliche Potenzial einer Biokohlestrategie zum Klimaschutz wesentlich mitbestimmen, sind aber bisher noch nicht erschöpfend beantwortet:

1. Wie sehen die Gesamt-Energiebilanzen und die daraus resultierenden Netto-C-Festlegungen verschiedener Biokohlen aus? Life Cycle Assessments (LCA) müssten hier die sehr unterschiedliche Dauerhaftigkeit der C-Festlegung mit in Betracht ziehen. Die in diesem Bericht ausgewerteten HTC-Kohlen sind mit einer mittleren Halbwertzeit von 2 Jahren in dieser Hinsicht nicht sehr vielversprechend.

2. Z.Zt. noch weitgehend unbeantwortet ist die Frage, ob sich Biokohle langfristig stabilisierend oder destabilisierend auf andere Fraktionen des Soil Organic Carbon (SOC) auswirkt. Die Terra-Preta-Böden, deren Untersuchung die aktuelle Biokohle-Forschung stark mit-initialisierte, sprechen durchaus für Biokohle-SOC Synergieeffekte.

3. Ein weiterer Aspekt, dessen Beantwortung noch aussteht und der deshalb noch in keiner Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erscheinen kann, betrifft die Rolle von Biokohle in der Bodengesundheit und Klima-Adaptierung, wie z.B. Suppression pathogener Nematoden bzw. Dämpfung des Einflusses extremer Klimaereignisse.

Bei einem Einsatz von Biokohlen als Düngemittel bzw. Bodenverbesserungsmittel in der Landwirtschaft kann die Ertragswirkung derzeit nicht mit der notwendigen Sicherheit abgeschätzt werden. Die vorliegenden Versuchsergebnisse erlauben keine eindeutigen Aussagen, welche Effekte einer Biokohle bei Einsatz zu einer bestimmten Kultur unter gegebenen Boden- und Klimaverhältnissen zu erwarten sind. Die Auswertung von Feldversuchen zeigt eine starke Streuung der ökonomischen Rentabilität, auch wenn man nur die Versuche mit positiven Ertragseffekten einbezieht. Zentraler Punkt der Bewertung aus Sicht des Landwirtes ist zudem auch die Nachhaltigkeit der Ertragswirkung, über die bislang allerdings nur unzureichende Erkenntnisse vorliegen.

In gewissen Anwendungsbereichen, wie z.B. der Konditionierung von Reststoffen, kann eine Biokohle-Strategie durchaus auch wirtschaftlich interessant sein. Die Motivation dafür leitet sich dann aber aus den spezifischen Bedingungen von Ausgangsprodukt(en) und Carbonisierungsverfahren ab, nicht jedoch aus der C-Sequestrierung oder einer Verwendung als Bodenverbesserungsmittel. Wenn derartige Biokohlen auf Landwirtschaftsflächen ausgebracht werden sollen, dann ist aus Sicht der Autoren die Forderung zu stellen, dass die Ausgangsprodukte ebenso wie die Biokohle gemäß den Vorschriften des Düngemittelgesetzes zum Einsatz in der Landwirtschaft zugelassen sein müssen.

Volkswirtschaftlich erscheint es derzeit nicht sinnvoll, eine Biokohlestrategie als Maßnahme zum Klimaschutz mit Anreizprogrammen oder ähnlichen Instrumenten finanziell zu fördern. Wie gezeigt, sind CO₂-Vermeidungskosten alternativer Maßnahmen deutlich niedriger (teilweise sogar positiv), als unter der derzeitigen Kosten-Nutzen-Relation die Kosten einer Subventionierung von Biokohle zum Einsatz in der Landwirtschaft betragen würden. D.h. Produzenten und Nutzer von Biokohlen im Landbau sollten ihr Handeln nicht an Subventionserwartungen knüpfen, sondern moderate Etablierungen suchen. Ebenso sollte auf Biokohle-Forschung nicht verzichtet werden, sondern anerkannt werden, dass die Erwartungen den Forschungsergebnissen weit vorausgelaufen waren.

Andere Nutzungspfade von Biokohle, wie z.B. die Energieerzeugung (Biokohle als Ersatzbrennstoff), waren hier nicht in Gegenstand der Betrachtung.

5. Präsentationen der Projektergebnisse

(a) Publikationen mit Beschreibung des Messverfahrens und ausgewählten Ergebnissen (veröffentlicht bzw. in Vorbereitung):

Bach M., Bai M., Wilske B., Breuer L., Frede H.G., **2013**. Entwicklung eines Routineverfahrens zur Bestimmung der Abbaurate von Biokohlen im Boden. Deutsche Bundestiftung Umwelt (DBU), *Initiativen zum Umweltschutz* Band 87, pp 195-205.

Bach M., Wilske B., Franzissi A., Bai M., Breuer L., 2014. Biochar as a soil amendment for crop yield – the current economic perspective. In Vorbereitung für *Global Change Biology* - *Bioenergy*.

Bai M., Köstler M., Kunstmann J., Wilske B., Gattinger A., Frede H.G., Breuer L., **2011**. Biodegradability screening of soil amendments through coupling of wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy to multiple dynamic chambers. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25, 3683–3689.

Bai M., Wilske B., Buegger F., Esperschütz J., Kammann C.I., Eckhardt C., Köstler M., Kraft P., Bach M., Frede H.G., Breuer L., **2013**. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. *Plant and Soil* 372, 375–387.

Bai M., Wilske B., Buegger F., Bruun E.W., Bach M., Frede H.G., Breuer L., **2014**. Biodegradation measurements confirm the predictive value of the O:C-ratio for biochar recalcitrance. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **177**, 633–637.

Wilske B., Gläser S., Bai M., Bach M., Kämpfer P., Breuer L., 2014. Biochar did not alter microbial community composition in a laboratory biodegradation test. In Vorbereitung für *Soil Biology and Biochemistry*.

(b) Präsentationen auf nationalen und internationalen Tagungen (P Poster, V Vortrag)

2011 Jahrestagung Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft: Breuer et al. (*V*) "Aufbau eines Standardmessverfahrens zum Nachweis des Sequestrierungspotenzials von Biokohlen durch ¹³CO₂-Emission", 4.–7. September, Berlin;

2012 European Geophysical Union – General Assembly: Wilske et al. (*V*) "Biochar degradation in different soils", April, Wien;

2012 EURO-Soil: Bai et al. (*P*) "Production process determines biochar degradation", 2.– 6. Juli, Bari, Italien;

2012 International Biochar Initiative (IBI) conference: Bai et al. (*P*, *V*) "Biochar degradation determined by ${}^{13}CO_2$ efflux using Wavelength scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy (WS-CRDS)", 16.-20. September, Beijing, China;

2013 International Conference "Biochars, Composts, and Digestates": Wilske et al. (*V*) "Biodegradability of different biochars", Oktober, Bari, Italien;

2014 Biokohle-Workshop: Bach und Wilske (*V*): "Biokohle in der Landwirtschaft - Potenziale und Grenzen", 22.-23.09., Fachhochschule Bingen.

2014 75. Symposium des ANS e.V.: Bach und Wilske (*V*): "Biokohle-Strategien als Maßnahmen zum Klimaschutz", 1.-2.10., Berlin.

Desweiteren Teilnahme der FA-Mitglieder M. Bach und/oder B. Wilske an den Tagungen des "Fachausschuss Biokohle" des Arbeitskreises zur Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen (ANS e.V.) am 8.3.2012 (Gründung des FA in Gießen,), 18.9.2012 (Berlin), 6.3.2013 (Höxter), 30.9.2013 (Potsdam) und 6.3.2014 (Vergärungsanlage Leonberg).

Literatur

Akaike H (1981) Likelihood of a model and information criteria. J. Econom. 16, 3–14.

- Alling V, Hale SE, Martinsen V, Mulder J, Smebye A, Breedveld GD, Cornelissen G (2014) The role of biochar in retaining nutrients in amended tropical soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177, 671–680.
- Bach M, Bai M, Wilske B, Breuer L, Frede H-G (2013) Entwicklung eines Routineverfahrens zur Bestimmung der Abbaurate von Biokohlen im Boden. Deutsche Bundestiftung Umwelt (DBU) Initiativen zum Umweltschutz Band 87, pp 195-205.
- Bai M, Köstler M, Kunstmann J, Wilske B, Gattinger A, Frede H-G, Breuer L (2011) Biodegradability screening of soil amendments through coupling of wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy to multiple dynamic chambers. *Rapid. Comm. Mass. Spec.* 25, 3683–3689.
- Bai M, Wilske B, Buegger F, Esperschütz J, Kammann CI, Eckhardt C, Köstler M, Kraft P, Bach M, Frede H-G, Breuer L (2013) Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. *Plant Soil* 372, 375–387.
- Bai M, Wilske B, Buegger F, Bruun EW, Bach M, Frede H-G, Breuer L (2014) Biodegradation measurements confirm the predictive value of the O:C-ratio for biochar recalcitrance. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177, 633–637.
- Brady NC, Weil RR (2007) The nature and properties of soils. Prentice & Hall, 14 edition, 980 pp.
- Breuer L, Wilske B, Kindermann F, Köstler M, Bai M, Bach M, Frede H-G (2011) Aufbau eines Standardmessverfahrens zum Nachweis des Sequestrierungspotenzials von Biokohlen durch ¹³CO₂-Emission. Jahrestagung Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft (DBG), http://ww.dbges.de
- Bruun EW (2011). Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. Risø-PhD-Report 78 (PhD Thesis), Risø DTU, National Laboraty for Sustainable Energy Denmark, 109 p. (ISBN 978-87-550-3910-0)
- Bruun, EW, Hauggaard-Nielsen H, Ibrahim N, Egsgaard H, Ambus P, Jensen PA, Dam-Johansen K (2011) Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass Bioenerg.* 35, 1182–1189.
- Bruun S, Clauson-Kaas S, Bobulska L, Thomsen IK (2014) Carbon dioxide emissions from biochar in soil: role of clay, microorganisms and carbonates. *Europ. J. Soil Sci.* 65, 52–59.
- Cantrell KB, Hunt PG, Uchimiya M, Novak JM, Ro KS (2012) Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technol.* 107, 419–428.
- Cayuela ML, Oenema O, Kuikman PJ, Bakker RR (2010) Bioenergy by-products as soil amendments? Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. GCB Bioenergy 2(4), 201–213

- Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, Burton SD (2008) Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. J. Geophys. Res, 113, G02027.
- Cheng W, Johnson DW (1998) Elevated CO₂, rhizosphere processes, and soil organic matter decomposition. *Plant Soil* 202, 167–174.
- Czimczik CI, Masiello CA (2007) Controls on black carbon storage in soils. *Glob. Biogeochem. Cycl.* 21, GB3005, 8 pp.
- Dias BO, Silva CA, Higashikawa FS, Roig A, Sánchez-Monedero MA (2010) Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification. *Bioresource Technol*. 101, 1239–1246.
- Elad Y, Cytryn E, Meller Harel Y, Lew B, Graber ER (2011) The Biochar Effect: plant resistance to biotic stresses. *Phytopathol. Mediterr.* 50, 335–349.
- Esperschütz J, Buegger F, Winkler JB, Munch JC, Schloter M, Gattinger A (2009) Microbial response to exudates in the rhizosphere of young beech trees (*Fagus sylvatica* L.) after dormancy. *Soil Biol. Biochem.* 41, 1976–1985.
- Franzissi A (2013) Die Wirksamkeit von Biokohle zur Ertragssteigerung von Nutzpflanzen. *MSc Thesis*, Justus-Liebig Universität, Giessen, 75 pp.
- Fu S, Cheng W (2002) Rhizosphere priming effects on the decomposition of soil organic matter in C4 and C3 grassland soils. *Plant Soil* 238, 289–294.
- Gajic A, Ramke HR, Hendricks A, Koch HJ (2012) Microcosm study on the decomposability of hydrochars in a Cambisol. *Biomass Bioenergy* 47, 250-259
- Glaser B, Balashov E, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W (2000) Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Org. Geochem.* 31, 669–678.
- Hardie M, Clothier B, Bound S, Oliver G, Close D (2014) Does biochar influence soil physical properties and soil water availability? *Plant Soil* 376, 347–361.
- Kammann C, Ratering S, Eckhard C, Müller C (2011) Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. J. Environ. Qual. 41, 1052–1066.
- Kern J (2013) Results of biochar incubation experiments. Leibnitz-Institut für Agrartechnik, Potsdam-Barnim, Germany, pers. communcation (5.2.2013)
- Knicker H (2011) Pyrogenic organic matter in soil: its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments. *Quat. Int.* 243, 251–263.
- Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen H, Bogomolova I, Xu X (2009) Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biol. Biochem.* 41, 210–219.
- Lal R (2008) Food Insecurity's Dirty Secret. Science 322, 673–674.
- Lehmann J (2007) Bioenergy in the black. Front. Ecol. Environ. 5, 381–387.
- Lehmann J, Czimczik C, Laird D, Sohi S (2009) Stability of biochar in soil. In: Lehmann J, Stephen J (eds.) *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan Publ., London, pp 183–258.
- Lehmann J, Joseph S (ed.) (2009) *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, London, UK, Earthscan.
- Liang B, Lehmann J, Solomon D, Sohi S, Thies JE, Skjemstad JO, Luizo FJ, Engelhard MH, Neves EG, Wirick S (2008) Stability of biomass-derived black carbon in soils. Geochim. Cosmochim. Act. 72, 6069–6078.
- Lorenz K, Lal R (2014) Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177, 651–670.

- Luo Y, Durenkamp M, De Nobili M, Lin Q, Brookes PC (2011) Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. *Soil Biol. Biochem.* 43, 2304–2314.
- Martinsen V, Mulder J, Shitumbanuma V, Sparrevik M, Børresen T, Cornelissen G (2014) Farmerled maize biochar trials: Effect on crop yield and soil nutrients under conservation farming. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177, 681–695.
- Qayyum MF, Steffens D, Reisenauer HP, Schubert S (2012). Kinetics of Carbon Mineralization of Biochars Compared with Wheat Straw in Three Soils. *J. Environm. Quality* 41(4), *1210-1220*
- Quicker P (2013) Biocarbonisate Herstellung, Merkmale und Einsatzmöglichkeiten. *Proceedings des 74. ANS-Symposiums*, 13 pp. http://www.ask-eu.com/default. asp?Menue=20&ArtikelPPV=24609
- Ramke HG, Blöhse D (2010) Analytik von Biokohle aus Hydrothermaler Carbonisierung von Biomasse. Fachgespräch Feststoffuntersuchung, Landesumweltamt NRW, Essen, 22 pp.
- Renner R (2007) Rethinking biochar. Environ. Sci. Technol., 41(17), 5932–5933.
- Reza MT, Andert J, Wirth B, Busch D, Pielert J, Lynam JG, Mumme J (2014) Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Appl. Bioenergy* 1, 11–28.
- Richard TL (2010) Challenges in scaling up biofuels infrastructure. Science 329, 793–795.
- Rogovska N, Fleming P, Laird D, Cruse R (2008) Greenhouse Gas Emissions from Soils as Affected by Addition of Biochar. Black Carbon in Soils and Sediments, Soil Science Society America (SSSA) Conference, Houston, TX, 5-9 Oct 2008 (presentation)
- Picarro (2009) Isotopic CO₂ analyzer datasheet. https://picarro.app.box.com/shared/ 4ixy1uux5o3ldgp1nlxn
- Schimel JP, Weintraub MN (2003) The implications of exoenzyme activity on microbial carbon and nitrogen limitation in soil: a theoretical model. *Soil Biol. Biochem.* 35, 549–563.
- Singh BP, Cowie A (2010) The mean turnover time of biochar in soil varies depending on biomass source and pyrolysis temperature. 19th World Congress Soil Science, Sympos. 2.2.2, August 1-6, 2010, Brisbane, Australia
- Singh BP, Cowie AL, Smernik RJ (2012) Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environ. Sci. Technol.* 46(21), 11770–11778.
- Sohi S (2012) Carbon storage with benefits. Science 338, 1034.
- Sohi SP, Krull E, Lopez-Capel E, Bol R (2010) A review of biochar and its use and function in soil. In: Sparks DL (Ed.) Advances in agronomy. Academic Press, pp. 47–82.
- Sohi S, Loez-Capel E, Krull E, Bol R (2009) Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. *CSIRO Land and Water Science Report* 05/09, 64 pp.
- Steinbeiss S, Gleixner G, Antonietti M (2009) Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biol Biochem* 41, 1301–1310.
- Titirici MM, Antonietti M (2009) Chemistry and material options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* 39(1), 103–116.
- Vaccari FP, Baronti S, Lugato E, Genesio L, Castaldi S, Fornasier F, Miglietta F (2011) Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *Eur. J. Agron.* 34, 231–238.
- Vance ED, Brookes PC, Jenkinson DS (1987) An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.* 19, 703–707.
- Van Pelt A, Green I (2008) WS-CRDS Revolutionizing trace gas analysis from ppt to percentage levels. *Gas. Instrument.*, http://www.gasesmag.com/articles.php?pid=37.

- Verheijen F, Jeffery S, Bastos AC, van der Velde M, Diafas I (2009) Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. EUR 24099
 EN. Official Publication of the European Communities, Luxemburg.
- Vogel FR, Huang L, Ernst D, Giroux L, Racki S, Worthy DEJ (2012) Evaluation of a cavity ring-down spectrometer for in-situ observations of ¹³CO₂. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 5, 6037–6058.
- Werner RA, Brand WA (2001) Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15, 501–519.
- Wilske B, Bai M, Lindenstruth B, Bach M, Rezaie Z, Frede H-G, Breuer L (2013) Biodegradability of a polyacrylate superabsorbent in agricultural soil. *Environ. Sci. Poll. Res.* 21, 9453–9460.
- Yao Y, Gao B, Zhang M, Inyang M, Zimmerman AR (2012) Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89, 1467–1471.
- Zang MK, Gu GP, Wang Y (2012) Degradation characteristic of different biochar materials in soil environments. Journal of Zhejiang University, Hangzhou, China (*Agric. & Life Sci.*) 38(3), 329 335
- Zimmerman AR (2010) Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1295–1301.

Gießen, den 02. Januar 2015

fred Fred

Prof. Dr. Hans-Georg Frede