

Tagungsbeitrag zu:

Jahrestagung der DBG,
Symposium II, IV, VI

Titel der Tagung:

Böden – Lebensgrundlage und Verantwortung

Veranstalter:

DBG

Termin und Ort der Tagung:

07.-12.09.13, Rostock

Berichte der DBG (nicht begutachtete online-Publikation), <http://www.dbges.de>

Einfluss verschiedener Inkohlungsbedingungen auf die Qualität von HTC-Biokohle als Bodenhilfsstoff – Hinweise durch Pflanzenwachstum und NMR-Spektroskopie

Sarah Kullmann¹, Wolf-Anno Bischoff¹, Andreas Schwarz¹, Jürgen Conrad², Jan Mumme³, Judit Pfenning⁴

Schlüsselworte

HTC-Biokohle, Hydrothermale Karbonisierung, Prozessbedingungen, Inkohlungsbedingungen, phytotoxische Substanzen, NMR, Säulenversuch, Radies

Einführung

Biokohle aus Pyrolyse (hohe Temperaturen und Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser) ist bekannt für seine positiven Effekte auf die Bodenfruchtbarkeit, vor allem auf sandigen nährstoffarmen Böden. Ihr Einsatz

¹ Gutachterbüro TerraQuat,
Schellingstr. 43, 72622 Nürtingen,
e-mail: s.kullmann@terraquat.com

² Institut für Chemie, Fg. Bioorganische Chemie (130a), Universität Hohenheim, Garbenstr. 30, 70599 Stuttgart

³ Leibnitz Institut für Agrartechnik (ATB),
Potsdam-Bornim, Max-Eyth-Allee 100,
14469 Potsdam

⁴ Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Fg. Allgemeiner Pflanzenbau (340a), Universität Hohenheim, Emil-Wolff-Straße 25, 70599 Stuttgart

kann sowohl die Nährstofffixierung als auch die Wasserhaltefähigkeit erhöhen (Glaser et al., 2002). Ähnliches wird auch für die HTC-Biokohle erwartet. Bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) wird Biomasse unter großem Druck (ca. 20 bar) und hoher Temperatur (180 – 230 °C) über mehrere Stunden mit Wasser erhitzt. Dabei entsteht ein torf- bis braunkohleähnliches Produkt. Mit Hilfe dieses Prozesses können organische Abfälle, z.B. Klärschlamm, ohne Vortrocknung verwertet werden und möglicherweise als Bodenhilfsstoff genutzt werden.

Ziele der vorliegenden Arbeit waren

(i) in einem Säulenversuch mit Radies (*Raphanus sativus* L. var. *sativus*) zu testen, welche Inkohlungsbedingungen bei der Herstellung von HTC-Biokohle negative bzw. positive Auswirkungen auf das Pflanzenwachstum haben;

(ii) mittels NMR-Spektroskopie die strukturelle Veränderung der löslichen organischen Verbindung an der Oberfläche der verschiedenen HTC-Biokohlen zu beobachten, um einzugrenzen welche organischen funktionellen Gruppen (charakteristisch für phytotoxische Substanzen) bei gehemmtem Pflanzenwachstum vorhanden sind.

Material und Methoden*HTC-Biokohle*

Um den Einfluss der Inkohlungsbedingungen auf die Qualität der HTC-Biokohle als Bodenhilfsstoff zu testen, wurden vier HTC-Biokohlen hergestellt (Tab. 1). Ausgangsmaterial waren Fichtennadeln aus der Streuschicht (L-Lage).

Säulenversuch

Der Versuch wurde in einem Gewächshaus durchgeführt. Für den 5-wöchigen Säulenversuch wurde der Oberboden einer Braunerde (Textur lehmiger Sand, pH 4,9) mit jeweils 3% (Masse) HTC-Biokohle und eine Pyrolyse-Biokohle aus Buchenholzschnitzel vermischt und bei Kultivierung von Radies getestet. Als Versuchsdesign wurde eine randomisierte Blockanlage mit 6 Varianten

und 4 Wiederholungen gewählt. Pro Säule wurden 10 Radiessamen ausgesät. Die Düngung erfolgte eine Woche nach der Aussaat mit Kalkammonsalpeter (62 kg N ha⁻¹). Es wurde täglich bewässert. Um einen Wasserstau am unteren Rand der Säulen zu vermeiden wurde ein Unterdruck von -200 bis -300 mbar angelegt. Das Sickerwasser wurde zweimal wöchentlich beprobt.

Tabelle 1: Prozessparameter der HTC

Parameter	Biokohle	HTC 4h	HTC 8h	HTC 12h	HTC 4h 199°C
	Temperatur [°C]		190	190	190
Verweilzeit [h]		4	8	12	4
Betriebsdruck [bar]		8-12,8	8-14,8	8-16,6	14,4-18,2
Zugabe Fichtennadeln [kg]		1.5	1.5	1.5	1.5
Zugabe Wasser [l]		11	11	11	11

Laboranalysen

Folgende Parameter wurden bestimmt: Frischmasse, Trockenmasse, C- und N-Gehalte der Blätter und Hypokotylknollen von Radies, die NO₃⁻ und NH₄⁺-Konzentration im Sickerwasser sowie die pflanzenverfügbaren Nährstoffe N, P, K, Mg und der pH-Wert der Bodenproben.

NMR-Spektroskopie

Zur Vorbereitung für die Flüssig-NMR-Spektroskopie wurden die Biokohlen gemahlen und anschließend mit Chloroform, Essigsäureethylester und Wasser sequenziell extrahiert, um alle Substanzklassen zu erfassen. Die Chloroform- und Essigsäureethylester-Extrakte wurden einrotiert, die Wasser-Extrakte gefriergetrocknet und anschließend in deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die Messungen wurden mit einem 300 Mhz VARIAN Inova Spektrometer bei 25 °C durchgeführt. Gemessen wurde die chemische Verschiebung bzw. deren jeweilige Signalintensität der ¹H-Atomkerne. Geräteeinstellung für die Untersuchung der ¹H-Atome: Pulswinkel: 90°; Anzahl der Scans: 130. Die Auswertung der Spektren erfolgte

mit SpinWorks 3.1.8 (Copyright © 2011, Kirk Marat, University of Manitoba). Aufgrund zu hoher Salzgehalte konnten die Wasser-Extrakte im Zuge dieser Arbeit nicht mehr gemessen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Trockenmasse

Die Zugabe von Pyrolyse-Biokohle und die bei höherer Temperatur karbonisierte HTC 4h 199°C-Biokohle führt, im Vergleich zur Kontrolle, zu einer Erhöhung der Trockenmasse. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von den geringer karbonisierten HTC 4h- und 8h-Biokohlen zu einer Verminderung der Trockenmasse (Abb. 1).

Das bedeutet, dass die geringer karbonisierten HTC 4h- und 8h-Biokohlen einen negativen Effekt auf das Pflanzenwachstum haben. Dies wurde auch von Gajic & Koch (2012) und George et al. (2012) beobachtet. Dem gegenüber steht der positive Effekt der HTC 4h 199°C-Biokohle. Ein positiver Effekt, ähnlich der Pyrolyse-Biokohle, auf das Pflanzenwachstum durch HTC-Biokohle ist in der Literatur bisher noch nicht dokumentiert worden.

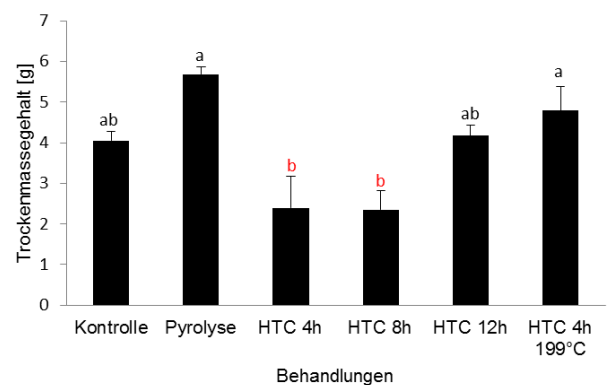


Abbildung 1: Gemittelter Trockenmassegehalt der Hypokotylknollen nach 5-wöchigem Anbau. Unterschiedliche Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede ($P < 0,05$). Fehlerbalken: Standardfehler ($N=4$).

Pflanzenverfügbare Nährstoffe und pH-Wert

Gemäß der Tabellen der LTZ Augustenberg und L.A. Chemie Universität Hohenheim (2009) sind die pflanzenverfügbaren Nährstoffe P und Mg im optimalen Bereich, während es bei Kalium eine leichte Überversor-

gung für alle Varianten gibt. Der pH-Wert ist in allen Biokohle-Varianten nach dem Versuch (5,7 – 6,3) im Vergleich zur Kontrolle (4,8) erhöht. Dies haben auch Rillig et al. (2009) bei Versuchen mit HTC-Biokohle beobachtet. Die Ergebnisse der Bodenuntersuchung zeigen, dass der negative Einfluss der geringer karbonisierten HTC-Biokohle weder auf eine Unterversorgung der Nährstoffe P, Mg, oder K, noch auf einen pH-Wert-Effekt zurückführen lässt.

N-Fracht im Sickerwasser und N-Bilanz

Im Vergleich zur Kontrolle und Pyrolyse-Biokohle (29,9 bzw. 32,8 mg N) ist die kumulative Fracht von NO_3^- und NH_4^+ im Sickerwasser in allen HTC-Biokohle-Varianten deutlich verringert (1,9 – 8,9 mg N), vor allem bei der Zumischung von geringer karbonisierten HTC-Biokohlen.

HTC 4h- und 8h-Biokohle weisen die größte N-Bilanz „Lücke“ auf (Tab. 2). Bis zu 57 % des mineralischen Stickstoffs fehlen im System Bodenwasser-Pflanze. Diese Lücke weist darauf hin, dass N mikrobiell gebunden ist und dadurch als mineralischer N-Pool für die Pflanze kurzfristig nicht verfügbar ist. Eine temporäre N-Sperre ist eine mögliche Erklärung für das verminderte Pflanzenwachstum der Varianten HTC 4h- und 8h-Biokohle. N-Mangel, sowie erhöhter Abbau von geringer karbonisierten HTC-Biokohlen durch Mikroorganismen wurde bereits von Gajic & Koch (2012) sowie von Steinbeiss et al. (2009) festgestellt.

Tabelle 2: N-Bilanz Bodenwasser-Pflanze

Behandlungen	N_{\min} Boden nach Versuch [%]	kum. N_{\min} -Fracht Sickerwasser [%]	N-Entzug durch Pflanze [%]	N-Bilanz Lücke [%]
Kontrolle	10,4	7,5	49,8	32,3
Pyrolyse	11,1	10,0	73,2	5,7
HTC 4h	10,2	0,6	32,1	57,2
HTC 8h	7,3	0,6	40,7	51,4
HTC 12h	6,7	2,3	52,7	38,3
HTC 4h 199°C	10,2	1,8	64,0	24,0

Auswertung der ^1H NMR-Spektren

Im Vergleich zwischen den Essigsäureethyl-ester-Extrakten der Biokohlen gibt es weder Hinweise auf phytotoxische Substanzen, noch auf strukturelle Veränderungen der Kohlen mit zunehmendem Karbonisierungsgrad.

Die Spektren der Chloroform-Extrakte zeigen, dass mit zunehmender Karbonisierung Verbindungen mit alkyli-schen und arylischen Wasserstoffatomen zunehmen, während Verbindungen mit alkenylischen und Wasserstoffatomen in Verbindungen mit Hetero-Atomen abnehmen (Abb. 2).

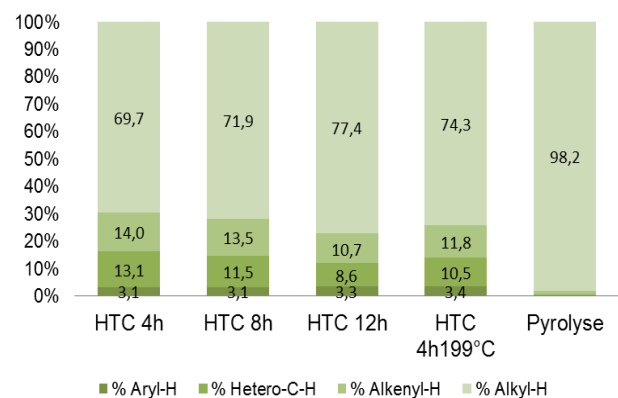


Abbildung 2: Prozentualer Flächenanteil der organischen Substanzklassen in den Chloroform-Extrakten

Demnach ist die gelöste Fraktion von geringer karbonisierten HTC-Biokohlen leichter abbaubar und folglich die HTC-Biokohlen mit höherem Inkohlungsgrad stabiler gegen mikrobiellen Abbau.

Da die Wasser-Extrakte noch nicht ausgewertet sind, können phytotoxische Substanzen als Grund für den negativen Effekt auf das Pflanzenwachstum nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere Eingrenzung ist notwendig, bevor eine Identifikation möglich ist. Keimungstests von Busch et al. (2012) haben gezeigt, dass sich phytotoxische Substanzen in der leichtflüchtigen Fraktion, vor allem bei frischen HTC-Biokohlen befinden können. Auch von Becker et al. (2012) und Jandl et al. (2013) wurden mittels GC/MS und Py-FIMS mehrere toxische Substanzen in der leichtflüchtigen Phase der HTC-Biokohle nachgewiesen. Phytotoxische Substanzen als Grund für gehemmt

Pflanzenwachstum sind also nicht auszuschließen

Zusammenfassung

Der Säulenversuch mit Radies hat gezeigt, dass die Prozessbedingungen der HTC einen erheblichen Einfluss auf die Qualität von HTC-Biokohle als Bodenhilfsstoff haben. Im Hinblick auf die Herstellung eines Bodenhilfsstoffs hat die Temperatur einen größeren Einfluss als die Verweildauer im Reaktor. Mit Zunehmender Karbonisierung nimmt der negative Effekt der HTC-Biokohlen ab und wirkt sich zunehmend positiv auf das Pflanzenwachstum aus.

Der negative Effekt von geringer karbonisierter HTC-Biokohle kann noch nicht abschließend begründet werden. Möglich ist eine temporäre N-Sperre. Um dies besser quantifizieren zu können, sind Untersuchungen der mikrobiellen Biomasse zur Bestimmung des N-Immobilisierungspotenzials notwendig. Auch phytotoxische Substanzen können als Grund für den negativen Effekt nicht ausgeschlossen werden. Hierfür müssen die Wasser-Extrakte gemessen werden und weitere Untersuchungen der gasförmigen Substanz von frischer HTC-Biokohle sind notwendig.

Literatur

- Becker, R., Dorgerloh, U., Helmig, M., Mumme, J., Diakité, M., Nehls, I. (2012): Hydrothermally carbonized plant materials: patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresour. Technol.*
- Busch, D., Kammann, C., Grünhage, L., Müller, C. (2012). Simple biotoxicity tests for evaluation of carbonaceous soil additives: Establishment and reproducibility of four test procedures. *J. Environ. Qual.* 41, 1023-1032.
- Gajić, A., Koch, H. (2012): Sugar Beet (L.) Growth Reduction Caused by Hydrochar Is Related to Nitrogen Supply. *J. Environ. Qual.* 41, 1067-1075. LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, 2007): Was-

ser- und Bodenatlas Baden-Württemberg, 3. Ausgabe (WaBoA digital).

- George, C., Wagner, M., Kücke, M., Rillig, M.C. (2012): Divergent consequences of hydrochar in the plant-soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. *Applied Soil Ecology* 59, 68-72.
- Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W. (2002): Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biol. Fertility Soils* 35, 219-230.
- Jandl, G., Eckhardt, K., Bargmann, I., Kücke, M., Greef, J., Knicker, H., Leinweber, P. (2013): Hydrothermal Carbonization of Biomass Residues: Mass Spectrometric Characterization for Ecological Effects in the Soil-Plant System. *J. Environ. Qual.* 42, 199-207.
- Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie Universität Hohenheim, Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (2009): Tabellen und Vorgaben für die Einstufung der Grundnährstoffgehalte von Böden.
- Rillig, M.C., Wagner, M., Salem, M., Antunes, P.M., George, C., Ramke, H., Titirici, M., Antonietti, M. (2010): Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology* 45, 238-242.
- 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.