Universität für Bodenkultur Wien
University of Natural Resources
and Life Sciences, Vienna

Masterarbeit

Ammoniumsorption von Biokohlen: Potenziale und Limitierungen

verfasst von

Rene Felzmann, BSc

Im Rahmen des Masterstudiums

Umwelt- und Bioressourcenmanagement

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Wien, Juni 2022

Betreut von:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Soja MSc.
Institut für Verfahrens- und Energietechnik
Universität für Bodenkultur Wien

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich versichere an Eides statt, dass ich diese Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Gedanken, die im Wortlaut oder in grundlegenden Inhalten aus unveröffentlichten Texten oder aus veröffentlichter Literatur übernommen wurden, sind ordnungsgemäß gekennzeichnet, zitiert und mit genauer Quellenangabe versehen.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher weder ganz noch teilweise in gleicher oder ähnlicher Form an einer Bildungseinrichtung als Voraussetzung für den Erwerb eines akademischen Grades eingereicht. Sie entspricht vollumfänglich den Leitlinien der Wissenschaftlichen Integrität und den Richtlinien der Guten Wissenschaftlichen Praxis.

_____ _____

Ort, Datum Vorname NACHNAME (eigenhändig)

„Schönheit ist das von uns erblickte Spiegelbild einer außerordentlichen Freude der Natur.“

Friedrich Nietzsche

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Gerhard Soja, der mich immer zeitnah unterstützt und großartige Hilfestellung geleistet hat. Ich bedanke mich herzlich für die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Ein großes Dankeschön auch an meine Eltern, Maria und Helmut Felzmann, für die immerwährende Unterstützung während meines Studiums und den großen Freiraum, den sie mir gewährten.

Namentlich möchte ich noch Johannes Peck für die Bereitstellung des Fotos aus Abbildung 1 danken, ansonsten allen Freunden und Wegbegleitern für die vielen erhellenden Gespräche und Erfahrungen. Danke!

Kurzfassung

Aufgrund der Nährstoffverluste, speziell Ammonium, bei der Ausbringung von Gülle aus der Tierproduktion oder anaeroben Vergärung auf Felder besteht die Möglichkeit, diese Verluste und potenziellen Emissionen mittels Biokohle langfristig zu binden. Eine Meta-Analyse wurde zur Ammoniumsorption von Biokohlen in Böden durchgeführt, dabei konnten Ausreißer festgestellt werden, die aufgrund des verwendeten Bodens beziehungsweise aufgrund hoher Zugabemengen der Biokohle erklärt werden konnten. Auch flüssige Quellen wie Abwässer und Urin enthalten Ammonium, einige Studien dazu wurden auf die Sorptionsmechanismen und -mengen untersucht und verglichen. Als Bindungsmechanismen verantwortlich zeigten sich Oberflächenkomplexierung, physikalische Adsorption, elektrostatische Adsorption und der Kationenaustausch. Vor allem Hydroxyl- und Carbonylgruppen spielen bei der Bindung von Ammonium an Biokohle eine zentrale Rolle. Potenziale für einen zukünftigen Einsatz von Biokohle zur Bindung von Ammonium und zur Etablierung einer Kreislaufwirtschaft liegen in der genauen Kenntnis der Parameter des Mediums, in dem die Biokohle zur Sorption eingesetzt werden soll. Weiters ist das Ausgangsmaterial der Biokohle selbst besonders wichtig, da sich bestimmte Materialien sehr gut für eine effiziente Sorption eignen und andere weniger. Auch die Zugabemenge ist von Relevanz für die Effizienz der Bindung. Als sehr geeignet für eine Sorption der Stickstoffverbindung Ammonium an Biokohle sind kohlenhydrathaltige Ausgangsmaterialien und die Zugabe dieser Biokohlen in Böden mit einem niedrigen pH-Wert. Besondere Aufmerksamkeit sollte man auch der Modifizierung und Aktivierung der Biokohlen schenken, da man die Sorptionsmengen dadurch deutlich steigern und die Effizienz erhöhen konnte. Limitierend wirkten die Anwesenheit anderer Kationen, da eine Konkurrenz um die Bindungsstellen herrschte.

Schlüsselwörter: Biokohle, Boden, Ammonium, Meta-Analyse, Sorption

Abstract

Due to nutrient losses, especially ammonium, when manure and slurry from animal production or anaerobic digestion are spread on fields, there is the possibility to bind these losses and potential emissions in the long term using biochar. A meta-analysis was carried out about the ammonium sorption of biochar in soils, and outliers were found that could be explained by the soil used or by the high amounts of biochar added. Liquid sources such as wastewater and urine also contain ammonium; some respective studies were examined and compared with regard to sorption mechanisms and amounts. Surface complexation, physical adsorption, electrostatic adsorption and cation exchange were shown to be responsible as binding mechanisms. Above all, hydroxyl and carbonyl groups play a central role in the binding of ammonium to biochar. Potentials for the future use of biochar to bind ammonium and establish a circular economy can be found in the detailled knowledge of the medium characteristics where the biochar is to be used for sorption. Furthermore, the raw material of the biochar itself is particularly important, as certain materials are very suitable for efficient sorption while others are not. The amount added is also relevant for the efficiency of the binding. Raw materials containing carbohydrates and the addition of them to soils with a low pH are considered very suitable for sorption of the nitrogen compound ammonium to biochar. Particular attention should also be paid to the modification and activation of the biochar, as it was possible to increase sorption amounts considerably and thus increase efficiency significantly. The presence of other cations had a limiting effect, as there was competition for the binding sites.

Key words: biochar, soil, ammonium meta-analysis, sorption mechanism

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 3
   1.1. Historie der wissenschaftlichen Betrachtung von Biokohle 3
   1.2. Eigenschaften von Biokohle 4
   1.3. Effekte auf Bodeneigenschaften 4
   1.4. Effekte auf Tiere 5
   1.5. Effekte auf Umwelt 6
   1.6. Herstellung von Biokohle durch Pyrolyse 7
   1.7. Biokohle zur Adsorption von Schadstoffen 7
   1.8. Ammoniumsorption in kontaminierten Medien 8
   1.9. Problematik von Ammoniak in Düngern 9
   1.10. Klimakrise und der Einsatz von Biokohle 10
   1.11. Zielsetzung 11
   1.12. Meta-Analyse vs Systematische Übersichtsarbeit 12
   1.13. Forschungsfrage 14
2. Material und Methode 15
   2.1. Datenquellen 15
   2.2. Datengenerierung und Datenanalyse 16
3. Ergebnisse 17
   3.1. Ergebnisse Meta-Analyse 17
   3.2. Sorptionsmechanismen 24
   3.3. Ammoniumsorption in flüssigen Medien 29
4. Diskussion 38
   4.1. Modifizierte Biokohle 41
   4.2. Weitere Einsatzmöglichkeiten 43
   4.3. Vergleich diverser Biokohlen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien 44
   4.4. Aktivierung von Biokohlen 48
5. Schlussfolgerung 51
6. Literaturverzeichnis 53

1. Einleitung

Das Thema Pflanzenkohle und deren mögliche Einsatzgebiete werden seit einigen Jahren besonders intensiv erforscht und verbinden dabei viele verschiedene wissenschaftliche Disziplinen miteinander (Masek et al. 2018). Unter Pflanzenkohle versteht man ein festes Produkt, das durch thermische Behandlung organischer Materie unter Sauerstoff-Ausschluss zur sicheren Lagerung im Boden eingesetzt wird (Masek et al. 2012). Sie wird vor allem zur Speicherung von Kohlenstoff über lange Zeiträume verwendet, hat aber auch einige andere wichtige Funktionen, wie etwa die Verbesserung der Bodenstruktur (Masek et al. 2012). Durch unterschiedliche Eingangsmaterialien, Produktionsparameter und der Interaktion mit Pyrolysegasen entstehen auch entsprechend unterschiedliche Endprodukte mit verschiedenartigen Effekten auf die jeweiligen Pflanzen (Masek et al. 2018).

Andere Anwendungsmöglichkeiten von verkohltem Pflanzenmaterial sind zum Beispiel die Sorption von metallischen Elementen in kontaminierten Böden oder Gewässern (Alvarez et al. 2020).

Jedenfalls bieten die verschiedenen Endprodukte reichhaltige Anwendungsoptionen in wirtschaftlichen, umwelttechnischen oder landwirtschaftlichen Fragestellungen (Masek et al. 2012). Durch die unterschiedlichen Arten von Pflanzenkohle setzen Masek et al. (2018) für eine bessere Interpretierbarkeit von Studien auf strukturierte Gegebenheiten und Standardmaterialien. Chen et al. (2019) beklagen ebenfalls fehlende Standards in der Beschreibung der Charakteristika von Biokohle.

Pflanzenkohle wird seit langem von Menschen genutzt und durch das hohe Potenzial zur Kohlenstoff-Speicherung immer wieder in Debatten zur Reduktion von Treibhausgasen gebracht (Chen et al. 2019).

1.1. Historie der wissenschaftlichen Betrachtung von Biokohle

Biokohle wurde über einen sehr langen Zeitraum vom Menschen in der Landwirtschaft genutzt (Quicker und Weber 2016). Singh et al. (2011) geben den Nutzungszeitraum rudimentär hergestellter Kohle aus pflanzlichem Material mit über 2.000 Jahren an. Die vermehrte wissenschaftliche Untersuchung der Zugabe von verkohltem Pflanzenmaterial fand allerdings erst Mitte der 2000er Jahre statt. Hintergrund waren die von Menschen gemachten Schwarzerdeböden (auch Terra Preta genannt) im Amazonasbereich, die besonders fruchtbar sind und mehrere Ernten pro Jahr ermöglichen (Quicker und Weber 2016). Durch die Zugabe von Pflanzenkohle in Böden wird eben nicht nur die Bodenfruchtbarkeit erhöht, sondern durch die besondere Eigenschaft der Kohle als langfristiger Kohlenstoffspeicher kann sie auch als Mittel zur Eindämmung von landwirtschaftlich anfallenden Treibhausgasen dienen (Quicker und Weber 2016).

1.2. Eigenschaften von Biokohle

Je höher die Karbonisationstemperatur, desto höher kondensiert ist die aromatische Karbonstruktur sowie die Größe der Nanoporen. Jedoch erhält man nur bis 700°C eine stabile Struktur, ab 800°C wird die Pflanzenkohle brüchig (Chen et al. 2019). Werden hohe Pyrolysetemperaturen eingesetzt, so ist der pH-Wert, sowie der Asche- und Kohlenstoffgehalt auch entsprechend erhöht (Tomczyk et al. 2020). Gibt man Pflanzenkohle in den Boden, so hat dies Einfluss auf die Bodendichte, Porosität, Kationenaustauschkapazität und den Nährstoffhaushalt (Chen et al. 2019).

Durch die kontrollierte beziehungsweise verzögerte Freigabe von Nährstoffen ist Biokohle ein geeignetes Trägermittel für Dünger (Chen et al. 2019). Ein Unterschied für die verschiedenartigen Eigenschaften von Biokohlen liegt im jeweiligen Lignin- und Zellulosegehalt sowie der Feuchtigkeit der Ausgangsmaterialien (Tomczyk et al. 2020).

1.3. Effekte auf Bodeneigenschaften

Pflanzenkohle hat einen positiven Einfluss auf Pflanzenerträge, dieser Effekt ist besonders hoch bei Böden mit schlechter Nährstoffverfügbarkeit (Chen et al. 2019).

In einer Studie zum Einsatz von Biokohle, gewonnen aus der Pflanze *Prosopis juliflora* (Sw.) DC, in Afrika konnte festgestellt werden, dass sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff in signifikant höheren Mengen in Böden mit Biokohle vorhanden waren als ohne Zugabe dieser. Weiters wurden besser verfügbare Mengen von Phosphor und Kalium festgestellt. Außerdem waren in der Probe mit der höchsten Gabe von Biokohle doppelt so viele Regenwürmer im Boden vorhanden. Man stellte grundsätzlich eine höhere Artenvielfalt in Böden mit Zugabe von Pflanzenkohle fest als bei Zugabe von NPK-Dünger (Kamau et al. 2019). Tabelle 1 zeigt einige potenzielle Effekte auf die Bodeneigenschaften durch Zugabe von Biokohle. So wird durch Zugabe von Biokohle in Böden die Porosität erhöht, die Sorption von Metallen und organischen Stoffen gefördert und mikrobieller Lebensraum bereitgestellt (Singh et al. 2011). Sind die Parameter des Bodens und die Eigenschaften der Biokohle genau bekannt, können durch gezielte Zugabe die erwünschten Bodenverbesserungs-Effekte erzielt werden.

Tabelle 1 Mögliche Effekte durch Biokohle Zugabe in Böden (verändert nach Singh et al. 2011)

Einfluss der Biokohle auf Bodeneigenschaften		
Physische Effekte	Chemische Effekte	Biologische Effekte
Verbesserung der Aggregatstabilität	Verbesserung pH-Wert	Bereitstellung von mikrobiellem Lebensraum
Verringerung der Zugfestigkeit	Erhöhung der KAK, Verbesserung des Nährstoffrückhalts	Veränderung von mikrobiellen Funktionen, Größe, Struktur und Diversität
Erhöhung der hydraulischen Leitfähigkeit	Erhöhung des langfristigen C-Pools	Verbesserung Mykorrhiza-Pflanzen Verbindung
Erhöhung der Bodenporosität	Erhöhung des Nährstoffangebotes	Förderung biologischer N-Fixierung durch Leguminosen
Erhöhung der Wasserhaltevermögen-Kapazität	Verbesserung der Metall- und organischen Sorption	

1.4. Effekte auf Tiere

Chen et al. (2019) haben herausgefunden, dass Biokohle wachstumsfördernde Eigenschaften auf Tiere haben kann. So wurden durch die Zugabe von Biokohle im Futter höhere Proteinlevel in den Muskeln von einer bestimmten Fischart gemessen (*Nile tilapia*). Außerdem wurden durch entsprechende Zugabe im Futter von Welsen erhöhte Wachstumsraten sowie geringere Ammoniak-Emissionen festgestellt. In der Fischart Scholle wurden durch die Zugabe von Biokohle niedrigere Triglyceride-Werte sowie ein geringerer Cholesterin-Spiegel nachgewiesen. Weiters konnten bessere Wachstumsraten bei Hühnern, Truthähnen und Ziegen bestätigt werden. Besonders interessant ist die verbesserte Immunologie und verminderte Stressanfälligkeit durch Zugabe von 1 Prozent Biokohle mit Holzessig bei Ferkeln (Han et al. 2014). Auch in der Viehwirtschaft bietet der Einsatz von Biokohle ein vielversprechendes Gebiet. Die Kohle kann als Futterzusatz oder als Stalleinstreu verwendet werden, ebenso kann Gülle damit behandelt werden, was als Problemstellung in dieser Arbeit dargelegt wird (Quicker und Weber 2016).

Abbildung 1 Nährstoffüberschüsse durch Einsatz von Gülle der Viehwirtschaft können mit Biokohle reduziert werden (Foto von Johannes Peck)

1.5. Effekte auf Umwelt

Biokohle löst im Boden verschiedene Wirkungen auf Mikroorganismen aus, wodurch große Transformationsprozesse stattfinden und N_2O-Emissionen deutlich reduziert werden (Chen et al. 2019). Grund für diese verringerten Emissionen sind die Veränderung des pH-Wertes, erhöhte Aktivität von Mikroorganismen, verbesserte Adsorption des Bodens für NH_4^+ und NO_3^- und verbesserte Bodenbelüftung (Chen et al. 2019).

1.6. Herstellung von Biokohle durch Pyrolyse

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen 3 Phasen der Pyrolyse (Tomczyk et al. 2020). In der ersten Phase (bis 200°C) verdampfen Wasser und flüchtige Stoffe, in der zweiten Phase (bis 500°C) zersetzen sich Zellulose und Hemizellulose und in der dritten Phase (über 500°C) werden schwer zersetzbare Stoffe wie etwa Lignin abgebaut (Tomczyk et al. 2020). Bei Temperaturen unter 500°C erhält Biokohle hydrophile Eigenschaften, während bei Temperaturen über 650°C die Biokohle thermisch stabil ist und sich hydrophob verhält (Tomczyk et al. 2020). Funktionelle Gruppen werden bei Temperaturen zwischen 350 und 650°C neu gebildet, weil die alten chemischen Strukturen aufbrechen (Tomczyk et al. 2020). In Tabelle 2 sind verschiedene Herstellungsprozesse von Biokohle bezüglich Pyrolysetemperatur, Verweildauer und prozentualer Ausbeute beschrieben. Der Wert der Ausbeute beim Prozess der Torrefizierung stammt von Quicker und Weber (2016).

Tabelle 2 Herstellungsprozesse von Biokohle (verändert nach Gogoi et al. 2019, Meyer et al. 2011)

Prozess	**Prozesstemperatur (°C)**	**Verweildauer**	**Ausbeute (%)**
Torrefizierung	~290	10 – 60 Minuten	70
Langsame Pyrolyse	400-600	Minuten - Tage	20-50
Schnellpyrolyse	400-600	~1 Sekunde	10-25
Vergasung	500-1500	5 – 20 Sekunden	5-15
Hydrothermale Karbonisation	180-250	1 – 12 Stunden	0-60

Eine exakte Darstellung der verschiedenen Prozessschritte vom Ausgangsmaterial zur fertigen Biokohle zeigt ein Video der Firma SPSC GmbH. Das Video ist verfügbar unter: https://www.sp-sc.de/produktion-von-biokohle/.

1.7. Biokohle zur Adsorption von Schadstoffen

Biomassekarbonisate besitzen die Fähigkeit, Schadstoffe aus Medien wie Böden, Gewässer aber auch Gasen zu entfernen. Verschiedene schädliche Stoffe wie Pestizide, Herbizide, Fungizide oder auch organische und anorganische Moleküle wie Schwermetalle können gebunden werden (Quicker und Weber 2016). Adsorption wird definiert als Fähigkeit von Fluiden (Flüssigkeiten oder Gase) sich an Oberflächen von Feststoffen zu binden oder anzuhaften (Brehm s.a.) (Quicker und Weber 2016). Unterschieden wird dabei zwischen physikalischer (Physisorption) und chemischer (Chemisorption) Adsorption (Brehm s.a.) (Alaqarbeh 2021). Für die Adsorption von Ammonium durch Biokohle geht diese stickstoffhaltige Verbindung graduell von der Flüssigkeit in die feste

Kohle, es ist ein physikalisch-chemischer Vorgang. Nach Erreichen der inneren Oberfläche kann Ammonium adsorbiert werden (Bai et al. 2018). Bei der Physisorption sind schwache Van der Waals Kräfte vorherrschend, während bei der Chemisorption entweder die Ionenbindung oder die kovalente Bindung als Ursache verantwortlich ist (Alaqarbeh 2021). Aufgrund der Irreversibilität kovalenter Bindungen wird diese im engeren Sinn nicht als Sorptionsmechanismus betrachtet (Schreiter 2021).

In Abbildung 2 wird die Adsorption an der Oberfläche schematisch dargestellt.

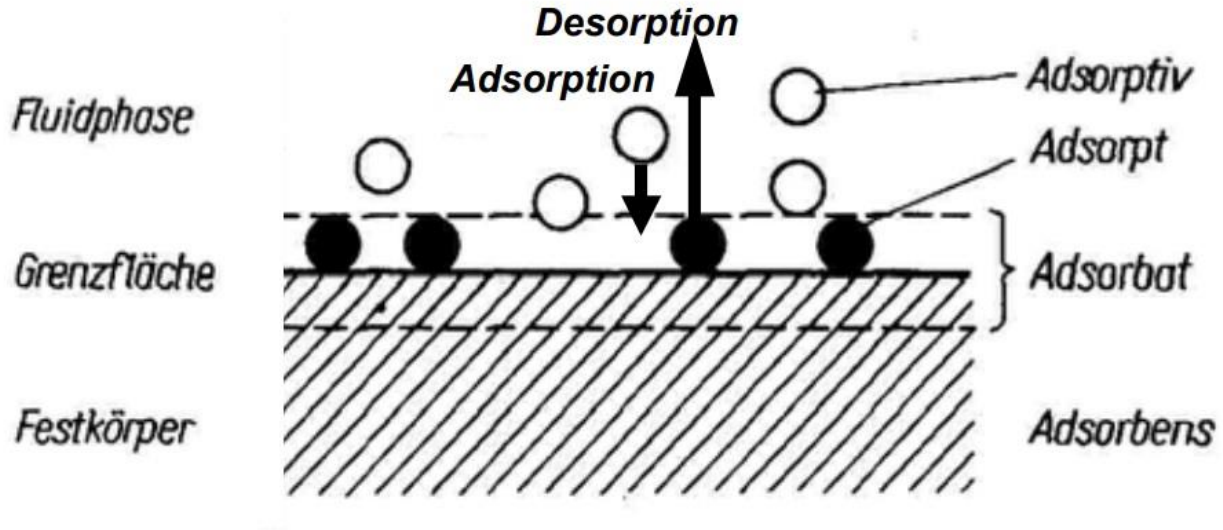

Abbildung 2 Adsorptionsmechanismus (Brehm s.a.)

Die Feststoffe, an denen sich Moleküle binden, werden als Adsorbens bezeichnet, während das adsorbierte Molekül vor der Adsorption als Adsorptiv bezeichnet wird und nach erfolgter Adsorption als Adsorbat benannt wird (Brehm s.a.).

Da in der wissenschaftlichen Literatur für die Ammoniumbindung in flüssigen Medien Adsorptionsisotherme verwendet werden, sollen diese nun kurz beschrieben werden. Die verwendeten physikalischen Kriterien zum Vergleich zweier Modelle sind thermodynamische (isotherme Adsorptionsstudien) und kinetische (Gleichgewichtsadsorptionsstudien). Thermodynamische oder adsorptionsisotherme Studien werden durch den Bedeckungsgrad dargestellt. Kinetik- oder Gleichgewichtsadsorptionsstudien werden verwendet, um den Adsorptionsmechanismus und Adsorptionseigenschaften zu erklären (Alaqarbeh 2021).

1.8. Ammoniumsorption in kontaminierten Medien

Durch den hohen Einsatz von Stickstoff-Düngern weltweit werden Böden oder Gewässer schwer belastet, bei den Gewässerkörpern besteht zudem die Gefahr der Eutrophierung (Qin et al. 2020). Ein besonders vielversprechendes Einsatzgebiet für Biokohle ist die Ammoniumsorption von Gewässern mit hoher Stickstoffbelastung (Shang et al. 2018).

Da Biokohle ein Naturstoff ist und die Adsorption zwar gut, aber dennoch beschränkt ist, haben sich einige Studien mit Möglichkeiten beschäftigt, durch Modifizierung der Biokohle die Sorption zu verbessern. Ein Beispiel hierfür liefern Qin et al. (2020), die Biokohle auf Nanopartikelgröße zermahlten und dadurch die Adsorptionskapazität erhöhten (Ball-Milling Technologie), aufgrund erhöhter Porosität und größerer spezifischer Oberfläche. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für Biokohle in der Gewässersäuberung sind Verunreinigungen durch Schwermetalle, organische Verunreinigungen oder ein Überschuss an Nährstoffen (Liu et al. 2016).

Zur Sorption von Ammonium aus verunreinigten Gewässern gibt es auch noch andere Materialien wie zum Bespiel Aktivkohle und Zeolith; Biokohle bietet aber den großen Vorteil, dass sie lokal produzierbar und günstig verfügbar ist (Shang et al. 2018). Zeolith ist ein Alumosilikat, mit einem Grundgerüst aus Tetraedern, in dem jedes Silizium- und Aluminiumatom vier Sauerstoffatome besitzt (Pahlke 2012). Bisherige Studien untersuchten verschiedene Biokohlen zum Beispiel aus Reisschalen, Holz, Schilfstroh oder Maiskolben und alle zeigten die Fähigkeit, Ammonium zu adsorbieren, wobei Maisstroh-Biokohle die höchste Adsorptionsrate zeigte (Vu und Do 2021). Eine aktuelle Studie von Vu und Do (2021) untersuchte Biokohle aus Kaffeeschalen und kam zu dem Schluss, dass diese die Möglichkeit bietet, Ammonium aus nährstoffbelasteten Abwässern zu entfernen. Eine andere Studie von Chandra et al. (2020) hat eine mit Eisen versetzte Reisstroh-Biokohle sowohl in flüssigen Medien wie auch in Böden getestet und miteinander verglichen. Diese spezielle Biokohle hat in beiden untersuchten Medien gute Adsorptionskapazitäten aufgezeigt und die Autoren empfehlen den Einsatz als Filtertechnologie für Abwässer.

1.9. Problematik von Ammoniak in Düngern

Vor allem seit Beginn des industriellen Zeitalters wird zunehmend reaktiver Stickstoff in Form von Kunstdünger in terrestrische Ökosysteme zugeführt (Singh et al. 2011). Die intensive Landwirtschaft benötigt ebenso diverse Pflanzenschutzmittel, um hohe Erträge zu sichern und die Pflanzen vor Schädlingen und Krankheiten zu schützen, was zusätzlich zur Kontamination des Bodens beiträgt (Blum 2019). Durch diese künstliche Zufuhr und die dadurch bedingten Veränderungen im Stickstoffkreislauf ist auch das Klima davon betroffen, dies zeigt sich durch lokale, regionale und globale Temperaturerhöhungen (Singh et al. 2011). Biokohle bietet die Möglichkeit den globalen Klimawandel einzudämmen, durch die Bindung von atmosphärischem Kohlenstoff im Boden. Die Applikation der Biokohle in Böden verbessert die Bodenqualität und ermöglicht es Grenzertragsflächen wieder nutzbar zu machen (Singh et al. 2011).

Warum beschäftigt sich diese Arbeit mit der Ammoniumsorption aus Biokohlen? Der Grund dafür ist die hohe Konzentration von Ammonium und organischem Stickstoff in Biogas-Gärresten und Gülle aus der Tierproduktion. Bei der Ausbringung dieser Materialien auf Böden kann bei ungünstigen Bedingungen ein großer Teil schnell als Ammoniak flüchtig werden. Nicht nur Witterungsbedingungen, auch die Dauer der Ausbringung sowie Art und Intensität der Anwendung von Dünger, Pflanzenschutzmitteln, Abfallstoffe aus der Tierhaltung oder industriellen Quellen sind zentral für das Ausmaß der Kontamination der Böden (Blum 2019). Eine Sorption von Ammonium an Materialien wie Biokohle kann dieses Problem verringern und den Sorptionsträger zu einer langsam fließenden Stickstoffquelle machen. Ammoniak ist ein farbloses

Reizgas, es ist wasserlöslich und wandelt sich in wässriger Lösung bei hohem pH schnell in Ammonium um (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2018). In Europa stammen über 90 Prozent dieser Art von Emissionen aus der Landwirtschaft. Vorwiegend verantwortlich zeigt sich die Tierhaltung, wo der Harnstoff und Eiweiße in der Gülle zu Ammonium abgebaut werden (IASS 2016). Durch die Ausbringung der Gülle als Dünger auf Felder und Äcker wird eben dieses Ammonium in Ammoniak und Ammoniumsalze umgewandelt und mit dem Wind verfrachtet (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2018). Pflanzen können Ammonium als Nährstoffe aufnehmen (IASS 2016), hohe Ausbringungsmengen bleiben aber zum Großteil im Boden und können durch Oberflächenerosion in Gewässer ausgewaschen werden, was zur Versauerung dieser Medien beiträgt (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2018).

Den Einfluss von Hinzugabe von Biokohle auf die Verflüchtigung von Ammoniak haben Sha et al. (2019) in einer Meta-Analyse untersucht. In der Analyse von Sha et al. (2019) wurden 41 Artikel für diese Untersuchungsmethode herangezogen. Das Gesamtergebnis ergab, dass die Zugabe von Biokohle keinen Einfluss auf die Ammoniakumwandlung hatte. Allerdings fanden sie einige Unterschiede in verschiedenen Parametern. Biokohle auf Holzbasis reduzierte die Verflüchtigung von Ammoniak um 34,6 Prozent, während Kohlen mit krautigem Ausgangsmaterial die Verflüchtigung um 11,4 Prozent erhöhte (Sha et al. 2019). Beim Parameter pH-Wert fanden die Forscher heraus, dass saure Biokohle mit einem pH-Wert unter vier die Ammoniakvergasung 42,2 Prozent verringerte, hingegen Kohle mit hohem pH-Wert von über neun die Verflüchtigung um 30,8 Prozent erhöhte. Die Kationenaustauschkapazität sowie die Pyrolysetemperatur hatten keinen Einfluss auf eine etwaige Verflüchtigung des Gases Ammoniak (Sha et al. 2019). Die verringerte Ausgasung von Ammoniak durch Biokohle konnten Chu et al. (2019) ebenso in einer Studie feststellen. In ihrer Untersuchung wurde eine Biokohle aus Bambussägemehl bei einer Temperatur von 500 °C langsam pyrolysiert und anschließend zwei verschiedenen Bodentypen zugegeben. Die Bodentypen waren Teepflanzen- sowie Bambuswaldböden. Verglichen wurden eine Kontrollgruppe, wo man nur Harnstoff zusetzte, während man in der Behandlungsgruppe Harnstoff und drei Prozent Biokohle (im Verhältnis zum Bodengewicht) zugab. Der Versuch zeigte eine Verringerung von 79,2 und 75,5 Prozent der Ammoniakverflüchtigung in Teepflanzen- und Bambuswaldboden. In den beiden Böden wurde nach dem Versuch eine erhöhte Menge an Ammonium gemessen, was auf die Sorptionseigenschaften der Biokohle zurückzuführen ist (Chu et al. 2019).

1.10. Klimakrise und der Einsatz von Biokohle

Durch die Fähigkeit von Biokohle durch Zugabe in Böden die Produktivität landwirtschaftlich genutzter Flächen zu erhöhen, die Möglichkeit der Schadstoffaufnahme sowie die langsame Freigabe von sorbierten Stoffen (zum Beispiel Düngemittel) besteht ein großes Potenzial in dieser Anwendung, um mögliche negative Folgen des Klimawandels zu mindern und zu minimieren (Singh et al. 2011). Außerdem kann Biokohle CO_2 aus der Atmosphäre langfristig binden, durch die Zugabe in Böden wird dieses Medium dann zur Kohlenstoffsenke und trägt zur Minimierung des negativen Einflusses des Klimawandels bei (Quicker und Weber 2016). Bei einer Applikation von 10 Tonnen Biokohle auf einem Hektar landwirtschaftlicher Fläche kann diese die CO_2-Emissionen der Produktion von ca. 2200 Kilogramm Rindfleisch ausgleichen (Soja s.a.). Durch eine

Zugabe von 10 t Pflanzenkohle können ca. 26 Tonnen Kohlenstoffdioxid gebunden werden (Soja s.a.). Singh et al. (2011) betonen, dass Stickstoff-Verluste bei der Düngung durch Biokohle-Zugabe vermindert werden können, da große Mengen durch Auswaschung oder Verflüchtigung verloren gehen. Indirekt können durch Biokohle Treibhausgase wie Lachgas (N_20) und Methan (CH_4) reduziert werden oder man nutzt die Pyrolyse-Abgase (Soja s.a.). Abbildung 3 zeigt das Potenzial einer Kreislaufwirtschaft durch Biokohlennutzung. Verwertungsreste von diversen Pflanzen und auch zum Teil von Tieren (Knochen) können pyrolysiert werden, um Biokohle herzustellen. Die Biokohle kann dann als Dünger in Boden beziehungsweise als Futtermittelzusatz für Tiere oder Stalleinstreu verwendet werden.

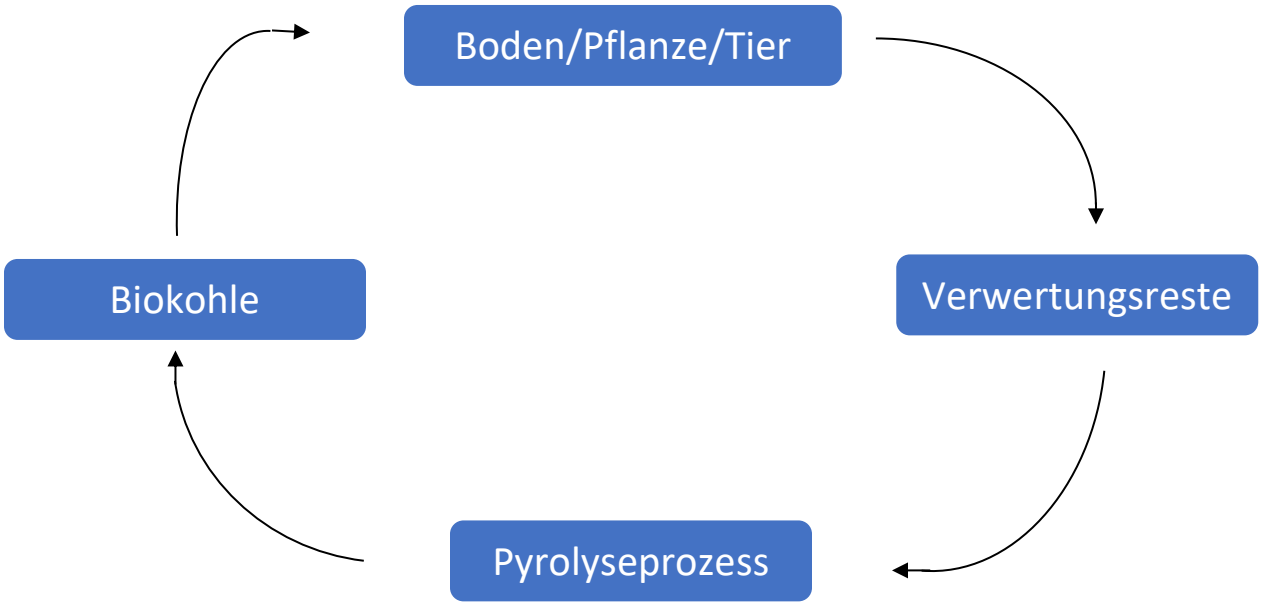

Abbildung 3 Schematische Darstellung zur Kreislaufwirtschaft von Biokohle

1.11. Zielsetzung

Hier kommt die Biokohle ins Spiel. Durch die oben bereits ausgeführte Fähigkeit Ammonium zu sorbieren besteht ein großes Potenzial dafür, durch Zugabe in Flüssig-Düngern und Ausbringung auf Felder Überschüsse zu binden, die Versauerung zu neutralisieren und so die Belastungen durch mögliche Emissionen und Verluste an gasförmigen Stickstoff zu reduzieren.

Deshalb wurden jene Artikel der wissenschaftlichen Literatur herangezogen, die sich mit Ammoniumsorption beschäftigen, um mittels einer Meta-Analyse die durchschnittliche Wirksamkeit zu quantifizieren. Außerdem wurden weitere Artikel herangezogen, die sich mit der Ammoniumbindung von Biokohle in flüssigen Medien beschäftigen, um auch hier die Bindungscharakteristika sowie quantifizierte Sorptionsmengen zu vergleichen. Mit dieser Arbeit soll der Stand des Wissens dargestellt, sowie neueste Erkenntnisse zur Bindung von Ammonium an Biokohle abgebildet werden. Durch genaue Kenntnis der Bindungsmechanismen vom Adsorbens Biokohle und Adsorbat Ammonium besteht die Möglichkeit, klimawirksame

Emissionen zu unterbinden und Biokohle gezielt einzusetzen.

1.12. Meta-Analyse vs Systematische Übersichtsarbeit

Eine Meta-Analyse ist eine zusammenfassende Analyse bestehender Forschungsarbeiten, um einen quantitativen Überblick über deren Ergebnisse zu geben (Knippschild et al. 2015). Man analysiert dabei Analysen, um daraus neue wissenschaftliche Erkenntnisse zu gewinnen (Wytrzens et al. 2014). Meta ist das griechische Wort für eine höhere Sichtweise (Kornmeier 2007). Im Vergleich dazu gibt es die systematische Übersichtsarbeit (Systematic Review), bei der es nicht darum geht, neues Wissen zu generieren, sondern bestehendes Wissen zusammenzufassen (Aromataris und Pearson 2014). Die genaue Definition einer Meta-Analyse ist: „Die statistische Analyse einer großen Sammlung von Analyseergebnissen mit dem Ziel, die Ergebnisse zu integrieren“ (DeCoster 2004). Eine systematische Übersichtsarbeit wird wie folgt definiert: „Die Anwendung wissenschaftlicher Strategien zur Begrenzung von Verzerrungen durch die systematische Zusammenstellung, kritische Bewertung und Synthese von allen relevanten Studien zu einem bestimmten Thema“ (Cook et al. 1995). Eine Intention für eine systematische Übersichtsarbeit kann zum Beispiel sein, dass man allgemeines Wissen über ein Thema aufzeigen möchte, unschlüssige Beweise darlegen oder darzustellen, wo es ein Problem gibt und weitere Untersuchung nötig ist (Aromataris und Pearson 2014). Bei einer Meta-Analyse wird die Wirkung von X auf Y betrachtet, also konkret ein Einflussfaktor auf die abhängige Variable (DeCoster 2004). Die in die Meta-Analyse einbezogenen Studien behandeln zwar alle die gleiche Fragestellung, variieren allerdings aufgrund unterschiedlicher und individueller Studienparameter (Knippschild et al. 2015). Am häufigsten wird eine Meta-Analyse bei einer quantitativen Literaturübersicht angewendet (DeCoster 2004). Es geht darum zu zeigen, ob ein Effekt zwischen untersuchtem Einflussfaktor und abhängiger Variable vorliegt, und falls gegeben, wie groß dieser Effekt unter welchen Umständen ist. Das Ergebnis dieser Untersuchung wird dann als Effektgröße bezeichnet (DeCoster 2004). Die Effektgröße stellt das Maß des Studienergebnisses dar (Baulig et al. 2015). Nach DeCoster (2004) sind fünf Schritte nötig, um eine Meta-Analyse durchzuführen:

1. Definition des Interesses der theoretischen Beziehung
2. Erfassung der Grundgesamtheit der Studien, die Daten zu dieser Beziehung liefern
3. Codieren der Studien und Berechnung der Effektgrößen
4. Untersuchung der Verteilung der Effektgrößen und Analyse vom Einfluss der moderierenden Variablen
5. Interpretation der Ergebnisse

Ziel einer Meta-Analyse ist es, die Relevanz der Forschungsergebnisse für die Praxis zu verdeutlichen. Wie bei allen Methoden gibt es Vor- und Nachteile.

Eine Meta-Analyse bringt einige Vorteile mit sich. Die hohe Transparenz und Objektivität können

als positiver Effekt dieser Analysemethode festgehalten werden (Hecht 2020). Ein weiterer Vorteil ist die quantitative Integration der Ergebnisse sowie die Erhöhung der statistischen Präzision (Hecht 2020). Grafisch kann das wie in Abbildung 4 dargestellt werden.

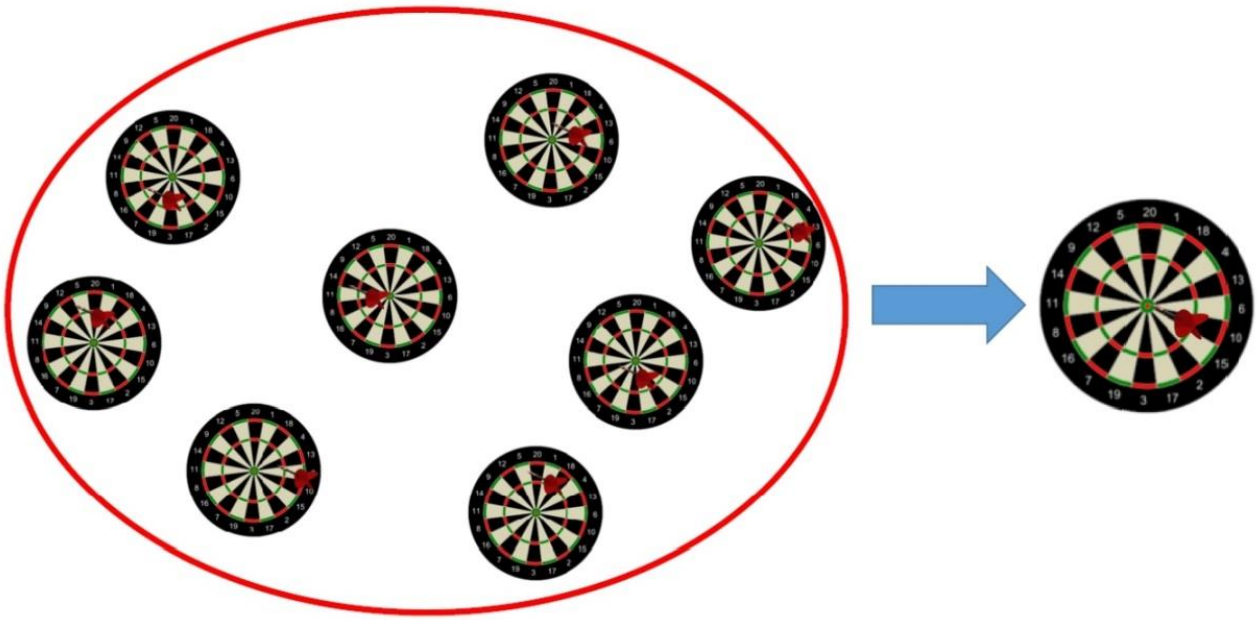

Abbildung 4 Erhöhung der statistischen Präzision mithilfe einer Meta-Analyse (Hecht 2020)

Viele Einzelstudien liefern Ergebnisse, die nicht ganz genau dem angezielten Punkt entsprechen, während bei einer Meta-Analyse diese Studien zu einem großen Ergebnis zusammengefasst werden und somit genau die Mitte des metaphorischen Dartboards treffen. Allerdings soll nur kurz erwähnt werden, dass im professionellen Dartsport grundsätzlich auf das Feld mit der höchsten Wertigkeit gezielt wird, nämlich der Triple 20 und nicht das Bullseye in der Mitte mit einer Wertigkeit von 50 Punkten (Anmerkung des Autors).

Ein Nachteil einer Meta-Analyse, der in der Literatur immer wieder genannt wird, ist die sogenannte „Publication Bias“ oder Publikationsverzerrung (DeCoster 2004) (Hecht 2020). Die Kritik dabei ist, dass eben nur solche Ergebnisse von Meta-Analysen veröffentlicht werden, die dem gewünschten, vorher definierten Effekt auch tatsächlich bestätigen. DeCoster (2004) erwähnt einen weiteren Nachteil, nämlich dass Meta-Analysen eigentlich subjektiv seien, wie von Kritikern vorgeworfen wird. Die Meta-Analyse beruht auf einer sogenannten gemeinsamen Subjektivität statt Objektivität. Zwar erfordert jede Analyse bestimmte subjektive Entscheidungen, diese werden jedoch immer ausdrücklich genannt, damit sie kritisiert werden können (DeCoster 2004).

1.13. Forschungsfrage

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Forschungsfrage: Welche Potenziale und Limitierungen gibt es in Bezug auf die Ammoniumsorption von Biokohlen? Dabei sollen vor allem Bindungscharakteristika der Kohlen beschrieben, sowie Sorptionsmengen verglichen werden.

Überprüft wurde diese Fragestellung mit Hilfe der Hypothese, dass durch die Zugabe von Biokohle in Böden das darin vorhandene Ammonium zum Teil aufgenommen werden kann. Die Meta-Analyse soll zeigen, dass in den Boden eingebrachte Biokohle einen signifikanten Einfluss auf die Reduktion des darin enthaltenen Ammoniums hat. Durch die intensive Forschungsarbeit in den letzten Jahren zum Thema Biokohle wurden viele Studien durchgeführt und entsprechend neue Erkenntnisse gewonnen. Mithilfe dieser Arbeit soll speziell das Thema der Ammoniumbindung von Biokohlen genau durchleuchtet und die neuesten Ergebnisse präsentiert werden.

2. Material und Methode

2.1. Datenquellen

Zur Untersuchung der Ammoniumsorption von Biokohlen in Böden und Flüssigkeiten wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Wissenschaftliche Artikel wurden von der Datenbank Web of Science und Google Scholar bezogen. Folgende Wörter wurden in verschiedenen Kombinationen zum Suchen geeigneter Literatur eingegeben: Biokohle, Ammoniumsorption, Meta-Analyse, Boden. Auch englische Begriffe wurden zum Suchen verwendet, da viele Artikel in englischer Sprache verfasst wurden, unter anderem: biochar, sorption, ammonium, meta-analyses, soil, water, climate change. Nach Studium von fünfzehn Publikationen wurden schließlich fünf Artikel für eine quantitative Analyse in Form einer Meta-Analyse ausgewählt. Daraus folgt, dass nur ein Drittel der insgesamt gesuchten Artikel auch für die Meta-Analyse Verwendung finden konnte, da die anderen Artikel einzelne Qualitätskriterien nicht erfüllten. Auswahlkriterien waren dabei eine detaillierte Beschreibung der Herstellung der Biokohle, sowie das Vorhandensein einer Kontrollgruppe bei der Überprüfung der Ammoniumsorption. Ein weiteres zentrales Auswahlkriterium war die Angabe von Standardabweichung oder Standardfehler, die für die Durchführung einer Meta-Analyse obligatorisch ist. Die genauen Daten mussten aus Tabellen oder Diagrammen ablesbar oder abmessbar sein. Es mussten mindestens drei Behandlungen (n=3) durchgeführt worden sein. Die in der Studie verwendeten Artikel wurden zwischen 2018 und 2020 veröffentlicht. Folgende fünf Veröffentlichungen wurden für die Meta-Analyse herangezogen: Chandra et al. (2020), He et al. (2020), Korai et al. (2018), Teutscherova et al. (2018), Zhu et al. (2018). In diesen Publikationen wurde die Ammoniumsorption in Böden durch die zugegebene Biokohle in Diagrammen quantitativ abgebildet. Anzumerken bei diesen Ergebnissen ist, dass in den fünf ausgewählten Artikeln auch unterschiedliche Biokohlen verwendet wurden. So verwendeten Chandra et al. (2020) für ihre Studie Reisstroh und pyrolysierten diese bei 400 und 600 °C für 120 Minuten. Außerdem wurde eine zweite Art von Biokohle untersucht, nämlich Kalium-Eisen Biokohle. In diesem Fall wurde Reisstroh in einer entsprechenden Lösung vorbehandelt und dann in einem Ofen getrocknet, erst danach fand die Pyrolyse bei ebenfalls 400 und 600 °C statt. He et al. (2020) verwendeten einen Mix aus Kiefer, Pappel und Erbsen für deren Biokohle in einem Verhältnis von 2:2:1. In dieser Studie wurde das Ausgangsmaterial bei 300 °C für ebenfalls zwei Stunden pyrolysiert. Die Biokohle von Korai et al. (2018) wurde aus Mais und Weizenstroh hergestellt, in diesem Fall bei einer Temperatur von 350 – 550 °C für eine Stunde. Die Studie von Teutscherova et al. (2018) behandelt eine Biokohle aus Steineiche, die bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C produziert wurde. Eine wiederum andere Biokohle verwendeten Zhu et al. (2020) für deren Studie, ganz konkret aus Pappelrinde, die für zwei Stunden bei einer Temperatur von 600 °C pyrolysiert wurde. Das heißt es gab insgesamt eine große Variation an Biokohlen, die bei unterschiedlich hohen Temperaturen hergestellt wurden und somit auch andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen.

2.2. Datengenerierung und Datenanalyse

Um genaue Zahlen aus den Diagrammen abzuleiten, wurde jeweils ein Screenshot der Abbildungen gemacht und als Foto auf dem PC gespeichert. Danach konnte man mithilfe einer Software zur digitalen Abmessung solcher Diagramme die Werte heranziehen. Die Software nennt sich WebPlotDigitizer und ist online verfügbar (Rohatgi 2021). Anschließend wurde eine Excel-Tabelle mit den Werten der einzelnen Artikel erstellt. Die für eine Meta-Analyse relevanten Werte waren die Sorptionsmenge, die Standardabweichung sowie die Anzahl an Wiederholungen. Die Publikationen verglichen immer Böden mit Biokohle-Zugabe und Böden ohne Zugabe von Biokohle (Kontrolle). Bei der Publikation von He et al. (2020) wurde von den Werten der Ammoniumsorption noch die Werte der Nitratsorption abgezogen, da in dieser Untersuchung wieder Nitrat frei wurde. Da immer unterschiedliche Mengen an Biokohle den Böden zugegeben wurden, erfolgte die Einteilung in Zugaben mit ein bis drei Prozent Biokohle, vier bis acht Prozent Biokohle sowie einer Gesamtgruppe. Die Einteilung erfolgte aufgrund Angaben in der Literatur beziehungsweise auch um die Unterschiede der Zugabemengen quantitativ durch die Meta-Analyse darzustellen und so eventuelle Abweichungen und Ausreißer darzustellen. Die Meta-Analyse wurde mithilfe der Software OpenMEE durchgeführt (Viechtbauer 2010) (Wallace et al. 2012). Zuerst wurde die Excel-Arbeitsmappe in die Software importiert, dann wurde die Spalte mit den Studiennamen als Kategorie „Study ID“ gekennzeichnet. Die Variablen mit den Werten der Sorption sowie der Standardabweichung kategorisiert man als „Continouus“, die Werte aus der Zahl der Wiederholungen als „Count“. Anschließend ermittelt man die Effektgröße.

In dieser Meta-Analyse wurde für die Berechnung der Effektgröße Hedges‘ d verwendet. Generell wird bei einer Meta-Analyse die einfachste Effektgröße Cohen‘s g berechnet, die sich folgendermaßen darstellt (DeCoster 2004):

$$g = \frac{\overline{Y}_e - \overline{Y}_c}{s_p}$$

In diesem Fall ist Y_e der Mittelwert der Versuchsgruppe, Y_c der Mittelwert der Kontrollgruppe und s_p die Standardabweichung der zusammengefassten Stichprobe. Die Verwendung von g führt zu Schätzungen, die zu groß sind, insbesondere bei kleinen Stichproben. Daher korrigiert man g mit einem Korrekturterm, was als Hedges‘ d bezeichnet wird (DeCoster 2004). Hedges‘ d wird folgendermaßen berechnet (DeCoster 2004):

$$d = g\ (1 - \frac{3}{4(n_e - n_c) - 9})$$

In dieser Formel ist n_e die Anzahl der Studien der Versuchsgruppe, n_c die Studienanzahl der Kontrollgruppe. Mithilfe dieser Effektgröße kann man dann später eine Standard Meta-Analyse durchführen. Nachdem man die unterschiedlichen Parameter für die Untersuchung festgelegt hat, wählt man als Analysemethode „Continuous Fixed-Effect Inverse Variance“. Anschließend erhält man die Ergebnisse der Meta-Analyse. Da es sich bei den Ergebnissen um natürliche Logarithmen handelt, ist es notwendig diese zu entlogarithmieren. Dies wurde mithilfe der Excel-Funktion exp() durchgeführt. Das Ergebnis wird von 1 abgezogen, da 1 für 100 Prozent der Kontrollgruppe steht und die Meta-Analyse die Menge nach der Sorption misst.

3. Ergebnisse

3.1. Ergebnisse Meta-Analyse

Um einen Überblick der Ergebnisse der Meta-Analyse zu geben, sollen hier zuerst die Daten von 1-3 Prozent Zugabe (m/m) von Biokohlen zum Boden angeführt werden.

Tabelle 3 Ergebnis der Meta-Analyse für 1-3 Prozent Zugabe von Biokohle

Continuous Fixed-Effect Model Metric: Standardized Mean Difference				
Ergebnisse				
Effektgröße	Untere Grenze	Obere Grenze	Standardabweichung	p-Wert
-1.482	-2.239	-0.725	0.386	< 0.001
Heterogenität				
Q(df=11)		Het. p-Wert		
75.636		< 0.001		

Die entlogarithmierte Effektgröße belief sich auf 77,3 Prozent mit einer oberen und unteren Grenze von 89,3 und 51,6 Prozent. Das bedeutet, dass die zugegebenen Biokohlen mit Mengen von 1 bis 3 Prozent einen signifikanten Einfluss auf die Ammoniumsorption der untersuchten Böden aufwiesen. Auch das Heterogenitäts-Maß Q wurde hier angeführt, um das Ausmaß der Heterogenität der verwendeten Studien zu zeigen (Knippschild et al. 2015). Die in der Meta-Analyse verwendeten Einzelstudien können eine methodisch unterschiedliche Herangehensweise aufweisen. Daher ist es sinnvoll, bei Meta-Analysen auch immer das Heterogenitätsmaß anzuführen (Schumacher und Schulgen 2008). Grundsätzlich werden drei Kennwerte zur Bestimmung der Heterogenität verwendet, zum einen ist das Q nach Cochran, I^2 nach Higgins/Thompson sowie T^2 nach DerSimonian/Laird (Knippschild et al. 2015). Zumeist wird Cochran‘s Q in der Statistik als Maß zur Ermittlung der Heterogenität verwendet (Schumacher und Schulgen 2008). Die Formel der Heterogenitätsstatistik Q_{het} nach Cochran (1954) lautet:

$$Qhet = \sum_{K=1}^{K} \frac{(log_e(\widehat{RR}_k) - log_e(\widehat{RR}_{MH}))^2}{(SE(\log(\widehat{RR}_k)))^2}$$

Hier steht RR für das relative Risiko und SE für den Standardfehler.

Der Wert von 75,636 bei einem Signifikanzniveau von unter 0,001 bedeutete, dass hier eine signifikante Heterogenität in den verwendeten Studien vorlag. Ein sehr kleiner p-Wert lässt auf die Heterogenität in den Primärstudien auf den Meta-Schätzwert schließen, liefert allerdings keine Aussage über das tatsächliche Maß der Heterogenität (Knippschild et al. 2015) (Schumacher und Schulgen 2008). Da der Wert von Q von der Anzahl der in der Meta-Analyse verwendeten Studien abhängt, liefert der zugehörige Signifikanztest keine gesicherte Aussage bei einer kleinen Studienanzahl (Knippschild et al. 2015). Ein besseres Maß, dass die Studienanzahl in der Berechnung berücksichtigt, ist I^2 nach Higgins/Thompson. Diese Kennzahl wird aus Cochran's Q berechnet und liegt zwischen 0 und 100 Prozent (Knippschild et al. 2015).

Die Formel hierfür lautet (Higgins et al. 2003):

$$I^2 = \frac{100\% x(Q_{het} - (K-1))}{Q_{het}}$$

Hier steht K für die Anzahl der Studien. Sollte Q_{het} kleiner als K-1 sein, wird I^2 auf 0 gesetzt (Schumacher und Schulgen 2008). Der Wert von I^2 wird später im Forest Plot der Meta-Analyse in Abbildung 7 dargestellt und beträgt 0 Prozent bei einem p-Wert von 0,001. Generell gilt, je größer der Wert von I^2, desto größer ist die Heterogenität in der Meta-Analyse. Bei einem Wert von 30-60 Prozent liegt eine moderate Heterogenität vor, bei 75 Prozent und mehr kann von einem großen Unterschied zwischen den Studien gesprochen werden (Knippschild et al. 2015). Liegt ein Wert von 0 Prozent vor besteht keine Heterogenität, bei 25 Prozent spricht man von einer geringen Heterogenität (Higgins et al. 2003). Daraus folgt, dass das Heterogenitätsmaß I^2 nach Higgins/Thompson mit einem Wert von 0 Prozent für diese Studie der Gruppe 1-3 Prozent eine homogene Verteilung beschreibt. Im Gegensatz zur Kennzahl Cochran's Q oben, die eine Heterogenität aufzeigt, wird aber beim Maß I^2 deutlich, dass sie eine aussagekräftigere Zahl in dieser Studie darstellte, weil eine geringe Studienanzahl vorlag. In diesem Fall wurde deutlich, wie sinnvoll es ist, unterschiedliche Zahlen zur Berechnung der Heterogenität zu berücksichtigen, um Ergebnisse besser einschätzen zu können.

Als nächstes werden die Ergebnisse der Meta-Analyse der Zugabe von 4 bis 8 Prozent Biokohlen in Böden aufgezeigt. Beim Fixed-Effect Model geht man von konstanten Effekten aus, die von Interesse sind, während beim Random Effect Model die Effekte abweichen. Die Annahme beim Fixed-Effect Model ist, dass die beobachteten Effektgrößen nicht stärker variieren, als würde man die gesamte Variation im Datenanalysemodell kennen (Cooper und Hedges 1994).

Tabelle 4 Ergebnis der Meta-Analyse für 4-8 Prozent Zugabe von Biokohle

Continuous Fixed-Effect Model Metric: Standardized Mean Difference				
Ergebnisse				
Effektgröße	Untere Grenze	Obere Grenze	Standardabweichung	p-Wert
-1.658	-2.422	-0.894	0.390	< 0.001
Heterogenität				
Q(df=5)		Het. p-Wert		
17.291		0.004		

Auch hier wiesen die entlogarithmierten Werte eine deutliche Signifikanz im Vergleich zur Kontrollgruppe auf. Mit einem Schätzwert von 80,9 Prozent und einer oberen und unteren Grenze von 90,1 und 59,1 Prozent lag auch hier ein deutlicher Unterschied zur Kontrollgruppe vor und zeigte, dass die Zugabe von Biokohlen in Böden zur effektiven Ammoniumsorption eingesetzt werden können. Der Heterogenitäts-Wert Q ist mit 17,291 angegeben bei einem p-Wert von 0,004. Das bedeutet, auch hier lag eine Heterogenität in den sechs untersuchten Behandlungen vor. Allerdings hat das Heterogenitätsmaß I^2 aus dem Forest Plot aus Abbildung 8 einen Wert von 0 Prozent bei einem Signifikanzniveau von 0,004. Das heißt auch hier war die Studie laut dieser Kennzahl homogen verteilt.

Als Letztes sollen hier die Ergebnisse der Gesamtgruppe gezeigt werden.

Tabelle 5 Ergebnis der Meta-Analyse der Gesamtgruppe

Continuous Fixed-Effect Model Metric: Standardized Mean Difference				
Ergebnisse				
Effektgröße	Untere Grenze	Obere Grenze	Standardabweichung	p-Wert
-1.568	-2.105	-1.030	0.274	< 0.001
Heterogenität				
Q(df=17)		Het. p-Wert		
93.013		< 0.001		

Die Effektgröße betrug hier 79,2 Prozent mit einer oberen und unteren Grenze von 87,8 und 64,3 Prozent. Auch in der Gesamtgruppe wurde durch den Wert Q von 93,013 mit einem p-Wert von unter 0,001 deutlich, dass die Studien heterogen verteilt waren. Nach Betrachtung vom Wert I^2 in der Höhe von 0 Prozent mit einem p-Wert von 0,001 aus dem Forest Plot aus Abbildung wurde auch hier deutlich, dass die Kennzahl nach Higgins/Thompson mit der Berücksichtigung der Studienanzahl eine bessere Beschreibung der Heterogenität der Meta-Analyse gibt.

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der Meta-Analyse zusammengefasst in einem Balkendiagramm:

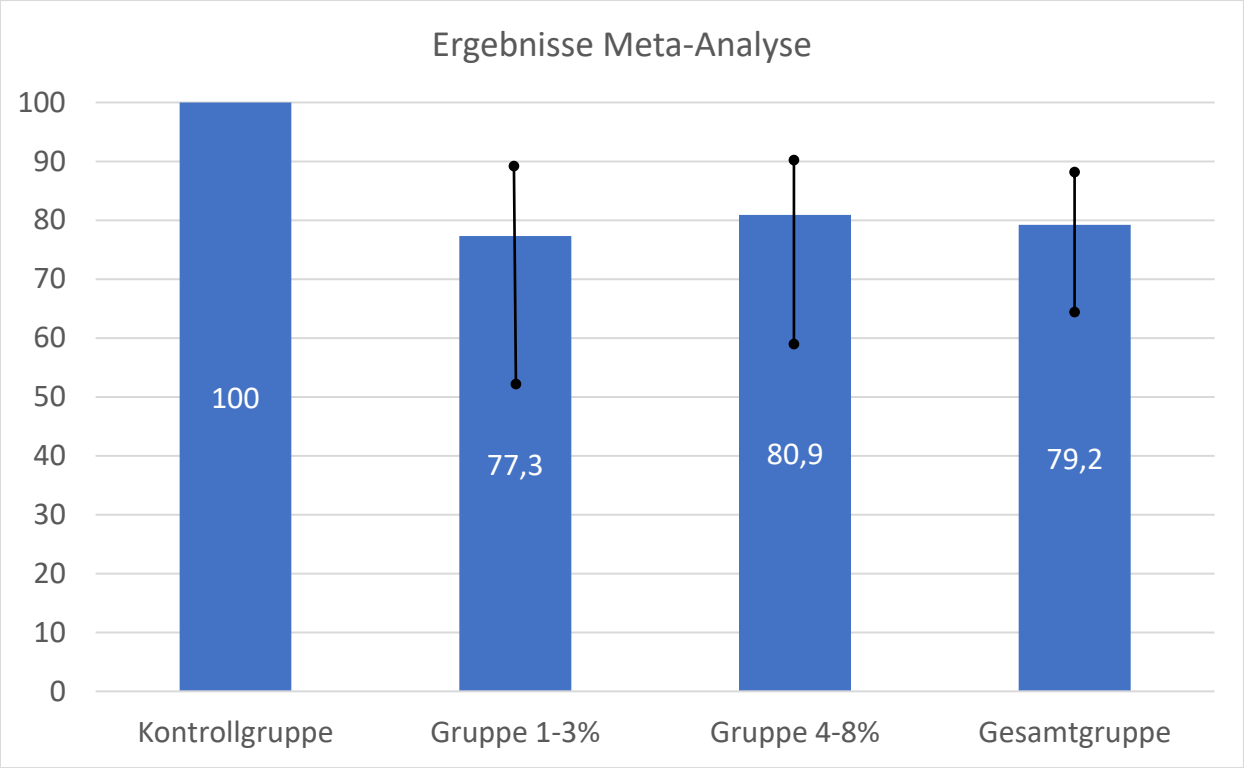

Abbildung 5 Grafische Veranschaulichung der Ergebnisse der Meta-Analyse (in %)

Außerdem wurden die Biokohlen in unterschiedlichen Böden zugegeben. Chandra et al. (2020) entnahmen Bodenproben aus Indien, es handelte sich dabei um einen sandigen Lehmboden. Anschließend wurde der Boden auf zwei Millimeter einheitlich gesiebt und auf diverse Eigenschaften hin analysiert. So wurden ein Thermo Scientific Multimeter eingesetzt, die organische Substanz wurde mit der Dichromat Oxidationstechnik bestimmt, ein Bodenfruchtbarkeitsindex berechnet, die Partikelgröße mit einem Partikelgrößen Analysator bestimmt und eine Ionenchromatographie durchgeführt. Küstennahe, salzhaltige Bodenproben wurden von He et al. (2020) in China gesammelt und ebenso homogenisiert und auf zwei Millimeter einheitlich gesiebt. Auch hier wurden diverse Parameter mit unterschiedlichen Methoden analysiert, besonders hervorzuheben ist die Ermittlung der Kationenaustauschkapazität. Diese fand durch Extraktion von Ammoniumacetat und anschließender Titration mit Salzsäure statt. Bei einer Titration werden Massen durch die Volumenmessung bestimmt (Moosbach 2022). Korai et al. (2018) entnahmen ebenso Bodenproben aus China, der Bodentyp wurde nicht näher bestimmt, er weist allerdings eine leichte Alkalität auf. Der Boden wurde auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften genau bestimmt. Tabelle 1 zeigt diese Parameter der Bodenprobe von Korai et al. (2018).

Tabelle 6 Bodeneigenschaften der Bodenprobe von Korai et al. (2018), verändert

Physikalisch-Chemische Bodeneigenschaften	
Parameter	Wert
pH	7,3
NH_4^+-N (mg/kg)	0,69
NO_3-N (mg/kg)	13,55
KAK (cmol/kg)	18,3
EL (µS cm-1)	-
Sand (%)	15,1
Schlick (%)	39,8
Ton (%)	44,7

Anhand der Tabelle 6 erkennt man den leicht basischen pH-Wert wie vorhin schon beschrieben, außerdem sticht der besonders niedrige KAK-Wert (Kationenaustauschkapazität) ins Auge. Die Kationenaustauschkapazität beschreibt die Fähigkeit von Böden, Kationen an Bestandteile des Bodens mit negativ geladener Oberfläche zu binden und erst dann Stück für Stück langsam wieder freizugeben und sie so pflanzenverfügbar zu machen. Sie ist für die Nährstoffverfügbarkeit und -speicherung für Pflanzen von hoher Relevanz (Dölling 2019). Der KAK-Wert wird angegeben in ($cmol^+$ /kg), wobei $cmol^+$ die austauschbare Kationenmenge in Bezug auf die Bodenmasse kg ist, eine geringe nutzbare Kationenaustauschkapazität liegt zwischen 0 bis 80, eine hohe zwischen 160 und 640 $cmol^+$ (Dölling 2019).

Die verwendeten Bodenproben von Teutscherova et al. (2018) sind für diese Arbeit von besonderem Interesse, da hier zwei verschiedene Bodentypen verwendet wurden und entsprechend auch sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern. Darauf wird weiter unten näher eingegangen.

Auch Zhu et al. (2020) verwendeten Bodenproben aus China, die sie homogenisierten und durch Siebung vereinheitlichten. Der Bodentypus wird auch hier nicht näher spezifiziert, er weist eine leichte Acidität im Vergleich zum verwendeten Boden aus der Studie von Korai et al. (2018) auf. In Tabelle 7 sind die analysierten Parameter des Bodens abgebildet.

Tabelle 7 Bodeneigenschaften der Bodenprobe von Zhu et al. (2020), verändert

Physikalisch-Chemische Bodeneigenschaften	
Parameter	Wert
pH	6,86
NH_4^+-N (mg/kg)	1,98
NO_3-N (mg/kg)	1,38
KAK (cmol/kg)	-
EL (µS cm-1)	0,20
Sand	-
Schlick	-
Ton	-

Der Boden aus der Studie von Zhu et al. (2020) wies einen etwas höheren Ammoniumgehalt auf als der Bodentyp von Korai et al. (2018). Der Nitratgehalt aus dem Boden der Studie von Korai et al. (2018) was allerdings deutlich höher, als es der Wert in der Studie von Zhu et al. (2020) war. Leider fehlte der Wert für die Kationenaustauschkapazität in der Studie von Zhu et al. (2020), um einen Vergleich ziehen zu können.

3.2. Sorptionsmechanismen

Für die Sorption von Ammonium durch Biokohlen spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. So sind neben der Art der Biokohle auch die hinzugegebene Menge, sowie die Bodenbeschaffenheit von Relevanz.

Chandra et al. (2020) postulieren, dass für die NH_4^+-Sorption die Oberfläche sowie funktionale Gruppen verantwortlich sind. Sie fanden heraus, dass Hydroxyl- sowie Carbonyl-Gruppen durch elektrostatische Anziehung Ammonium sorbieren. Andere Forscher sehen hingegen das hohe C/N-Verhältnis von Biokohle als möglichen Grund für eine Ammoniumreduktion im Boden an, denn dadurch reduziert sich der anorganische Stickstoff (Korai et al. 2018). Ein weiterer Punkt bei der Zugabe von Biokohle in Böden ist die Änderung der Bodenbeschaffenheit. Die Stickstoff-Kreisläufe werden beeinflusst, außerdem erhöhen sich auch die mikrobiellen Aktivitäten (Teutscherova et al. 2018). Man kann also festhalten, dass die Zugabe von Biokohle vielfältige Prozesse auslöst. Andere Autoren wie Otieno et al. (2021) sehen wiederum saure funktionale Gruppen, die Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, als Hauptfaktoren für die Ammoniumsorption von Biokohle an. Durch die negativ geladene Oberfläche wird NH_4^+ elektrostatisch angezogen, wie auch schon oben angesprochen. Otieno et al. (2021) haben in ihrer Studie Ananasschalen-Biokohle untersucht. Abbildung 6 zeigt eine Nahaufnahme (Rasterelektronenmikroskop) der Oberflächenstruktur dieser Ananasschalen-Biokohle.

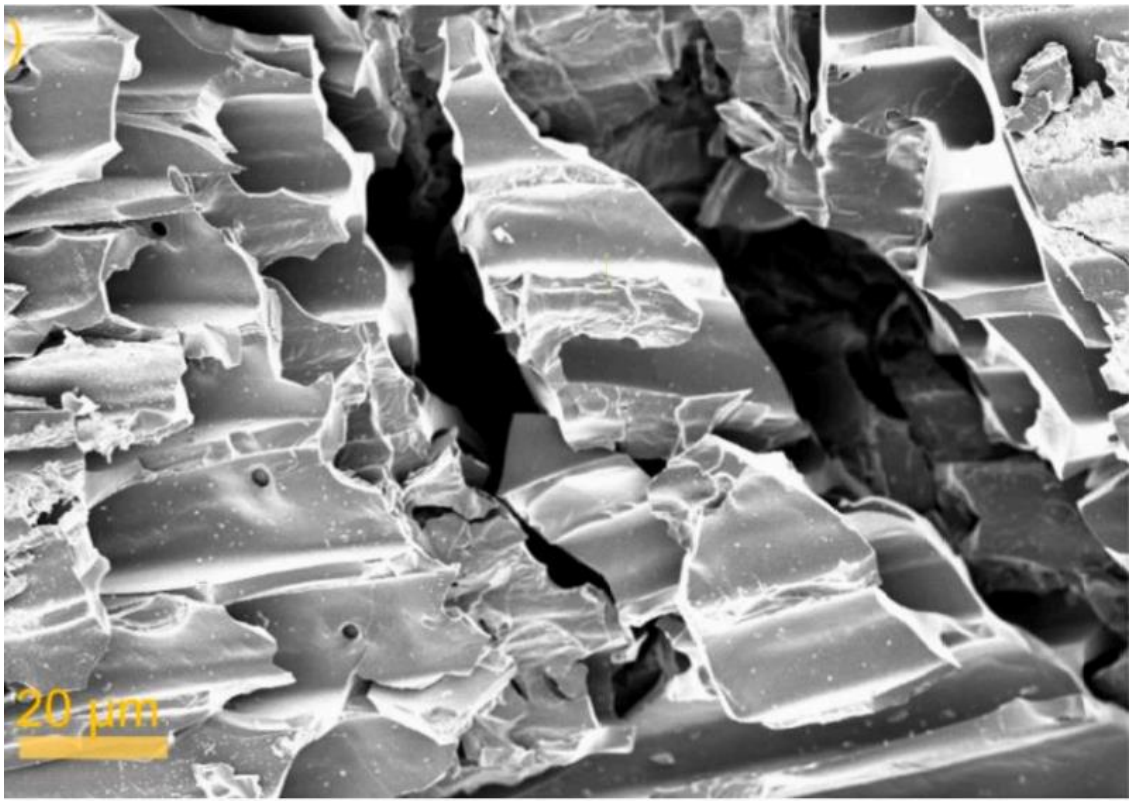

Abbildung 6 REM-Bild einer Biokohle aus Ananasschalen (Otieno et al. 2021)

In einigen Fällen wiesen die Böden eine höhere Ammoniumkonzentration trotz Zugabe von Biokohle im Vergleich zur Kontrolle ohne Zugabe Biokohle auf. Auf diese Auffälligkeit soll nun näher eingegangen werden.

Gut zu erkennen ist die größere Konzentration von Ammonium bei den Studien Teutscherova et al. 2018 und Teutscherova et al. 2018-3 im Forest Plot in Abbildung 7, das die Zugabe von Biokohlen in der Menge von 1-3 Prozent zeigt. Ergebnisse einer Meta-Analyse werden in einem sogenannten Forest Plot grafisch dargestellt, um eine gute Übersicht zu geben (Baulig et al. 2015). Das Konfidenzintervall, dass rechts neben den Studiennamen steht, gibt die obere und untere Grenze an, in der der echte Unterschied mit einer 95-prozentigen Wahrscheinlichkeit auftritt (Krummenauer et al. 2009). Die blaue Raute im Forest Plot in der Zeile Overall zeigt die Meta-Risikodifferenz beziehungsweise die Meta-Effektgröße, wobei die rote, strichlierte, horizontale Linie im Zentrum den Wert der Meta-Risikodifferenz darstellt (Baulig et al. 2015). Die Quadrate im Forest Plot in den jeweiligen Zeilen der Studien zeigen die Risikodifferenz (Maß der Effektgröße der einzelnen Studien), die waagrechten Linien durch die Quadrate das zugehörige 95-prozentige Konfidenzintervall (Baulig et al. 2015). Die x-Achse des Plots zeigt die standardisierte Differenz der Mittelwerte, sie wird berechnet in dem man die Differenz der Mittelwerte der Behandlungsgruppe und der Kontrollgruppe durch die Standardabweichung dividiert. Grundsätzlich kann man je nach Belieben entweder die Differenz der Mittelwerte oder eben die standardisierte Form davon angeben, im Falle dieser Studie musste jedoch die standardisierte Differenz der Mittelwerte verwendet werden, weil in den Studien unterschiedliche Einheiten zur Messung der Ammoniumsorption verwendet wurden (Takeshima et al. 2014).

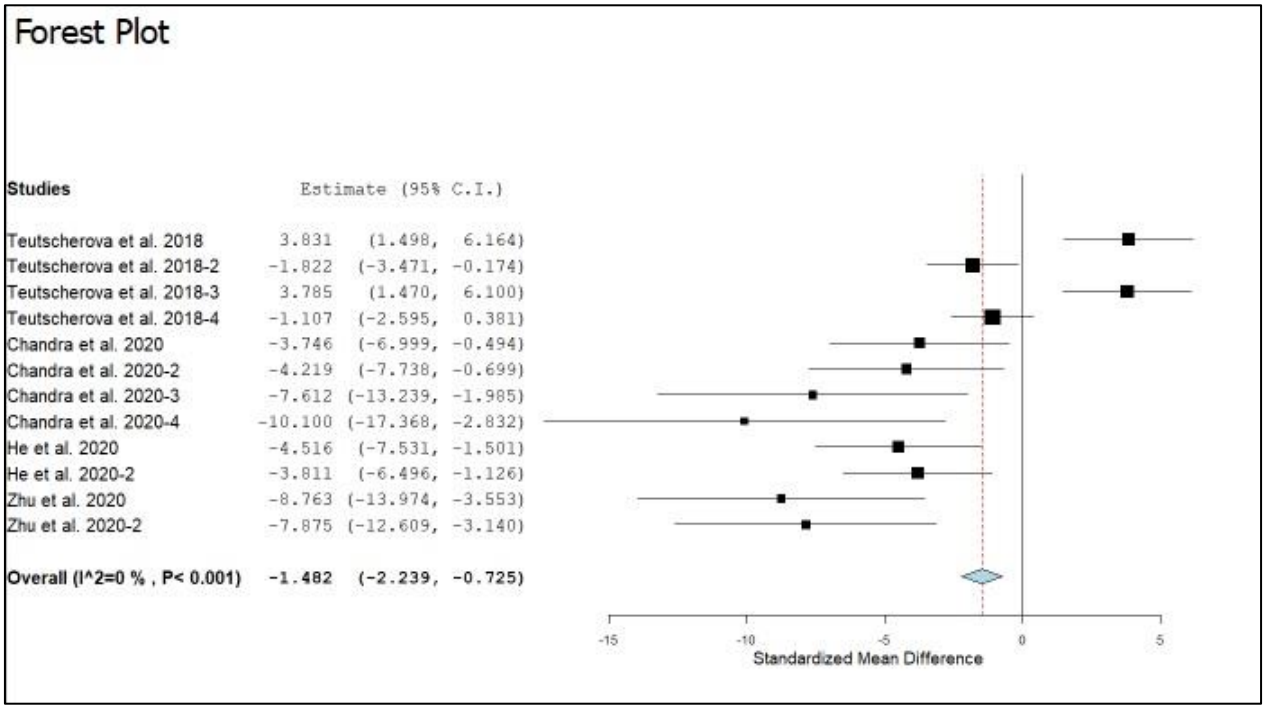

Abbildung 7 Forest Plot zur Veranschaulichung der Ammoniumsorption durch Zugabe von Biokohle (1-3%)

Wie ist dieser deutliche Anstieg von Ammonium zu erklären, da in allen anderen Studien eine signifikante Reduktion zu sehen ist? Die Antwort darauf liegt im unterschiedlichen Bodentyp, der offensichtlich eine fundamentale Rolle spielt in Bezug auf die Sorptionsfähigkeit diverser Verbindungen. In der Studie von Teutscherova et al. (2018) wurden zwei verschiedene Bodentypen ausgewählt, nämlich Acrisol und Calcisol. Tabelle 8 zeigt einige Parameter der beiden Böden.

Tabelle 8 Parameter über Bodenbeschaffenheit (verändert nach Teutscherova et al. 2018)

Physikalisch-Chemische Bodeneigenschaften		
Parameter	Wert	
	Acrisol	Calcisol
pH	5,65	8,00
NH_4^+-N (mg/kg)	-	-
NO_3-N (mg/kg)	-	-
KAK (cmol/kg)	2,73	8,84
EL (µS cm^{-1})	49,7	570
Sand (%)	80,1	29,0
Schluff (%)	6,10	42,0
Ton (%)	13,8	29,0

Der geringe pH-Wert von 5,65 beim Bodentyp Acrisol sticht sofort ins Auge, das heißt bei dieser Art handelt es sich um saure Böden. Auch im KAK-Wert (Kationenaustauschkapazität) bestehen Unterschiede der untersuchten Böden. Die Kationenaustauschkapazität ist für die Ammoniumsorption von Biokohlen eine zentrale Größe. Relevant zu wissen im Zuge dieser Arbeit ist auch noch, dass es sich bei Acrisol um austauschschwache Böden mit niedriger Basensättigung handelt (Bartz 2022). Calcisole hingegen sind kalkreiche Böden in geringer Tiefe (Bartz 2022). Die Basensättigung ist hierbei sehr hoch, während der Humusgehalt eher gering ist (Rouga 2016). Die anderen angegebenen Werte in Tabelle 8 dürften eine untergeordnete Rolle im Zusammenhang mit der Ammoniumsorption spielen.

Für die deutliche Reduktion der Ammoniumkonzentration in den Böden gibt es einige Erklärungsansätze. Durch die Zugabe von Biokohle in Acrisol-Böden fanden neutralisierende Prozesse statt, der pH-Wert wurde angehoben und die Ammoniumsorption stieg (Teutscherova et al. 2018). Zhu et al. (2020) erklärten den Anstieg des pH-Wertes im Boden durch den Austausch basischer Ionen der Biokohle mit sauren Ionen des Bodens.

Auch in der Analyse der Zugabe von vier bis acht Prozent Biokohle in Böden gab es in einer Probe einen Anstieg anstatt einer Reduktion von Ammonium. Bei der Studie Zhu et al. 2020-2 in der Abbildung 8 erkennt man den Ausreißer.

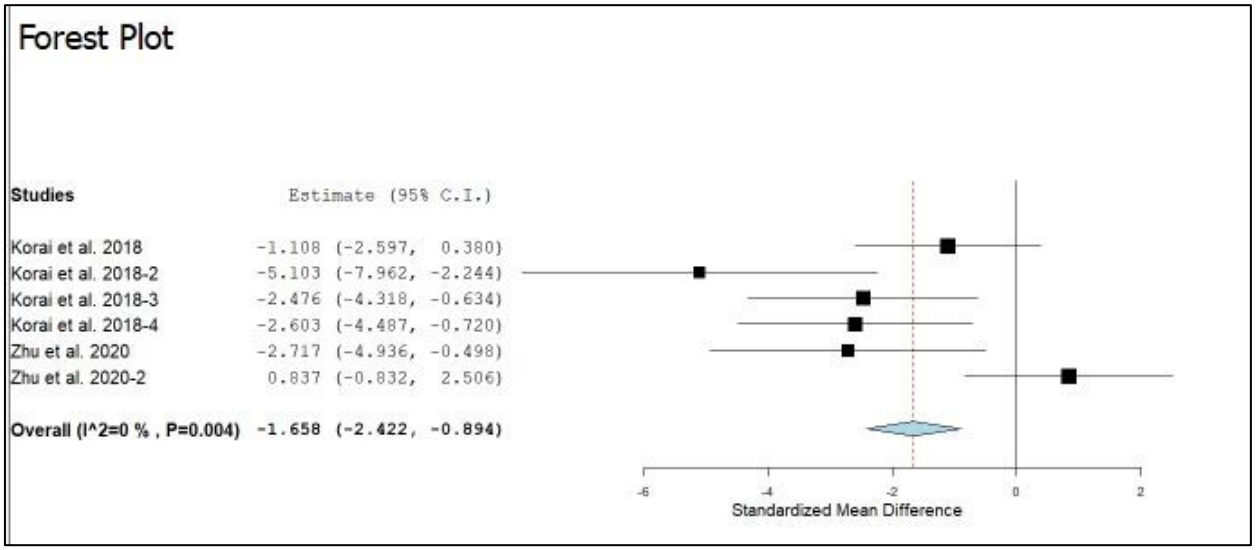

Abbildung 8 Forest Plot zur Veranschaulichung der Ammoniumsorption durch Zugabe von Biokohle (4-8%)

In der Studie von Zhu et al. (2020) wurden jeweils ein, zwei, vier und acht Prozent Biokohle in den Boden hinzugegeben und bei den ersten drei fand eine Sorption von Ammonium statt, wohingegen bei der Zugabe von acht Prozent Biokohle Ammonium im Boden frei wurde und mehr vorhanden war als in der Kontrollgruppe. Wie ist dieser Anstieg nun zu erklären? Zhu et al. (2020) fanden heraus, dass die Zugabe von Biokohle zuerst den Ammoniumwert im Boden erhöht, weil organisches Material zersetzt wird. Die anschließende Sorption hängt dann eben von der Menge an zugegebener Biokohle ab. Anscheinend dürfte bei der Zugabe von acht Prozent Biokohle mehr Ammonium durch die Zersetzung organischen Materials frei geworden sein, als die Biokohle später aufnehmen konnte. Daraus folgt, dass man je nach Bodentyp und darin enthaltenes organisches Material die Menge der zugegebenen Biokohle anpassen muss, wenn man die Ammoniumsorption forcieren möchte.

In Abbildung 9 sind nochmal alle untersuchten Studien in einem Diagramm zusammengefasst. Man erkennt die drei Ausreißer (rechts von 0) gut, diese haben aber die Signifikanz insgesamt nicht zunichte gemacht.

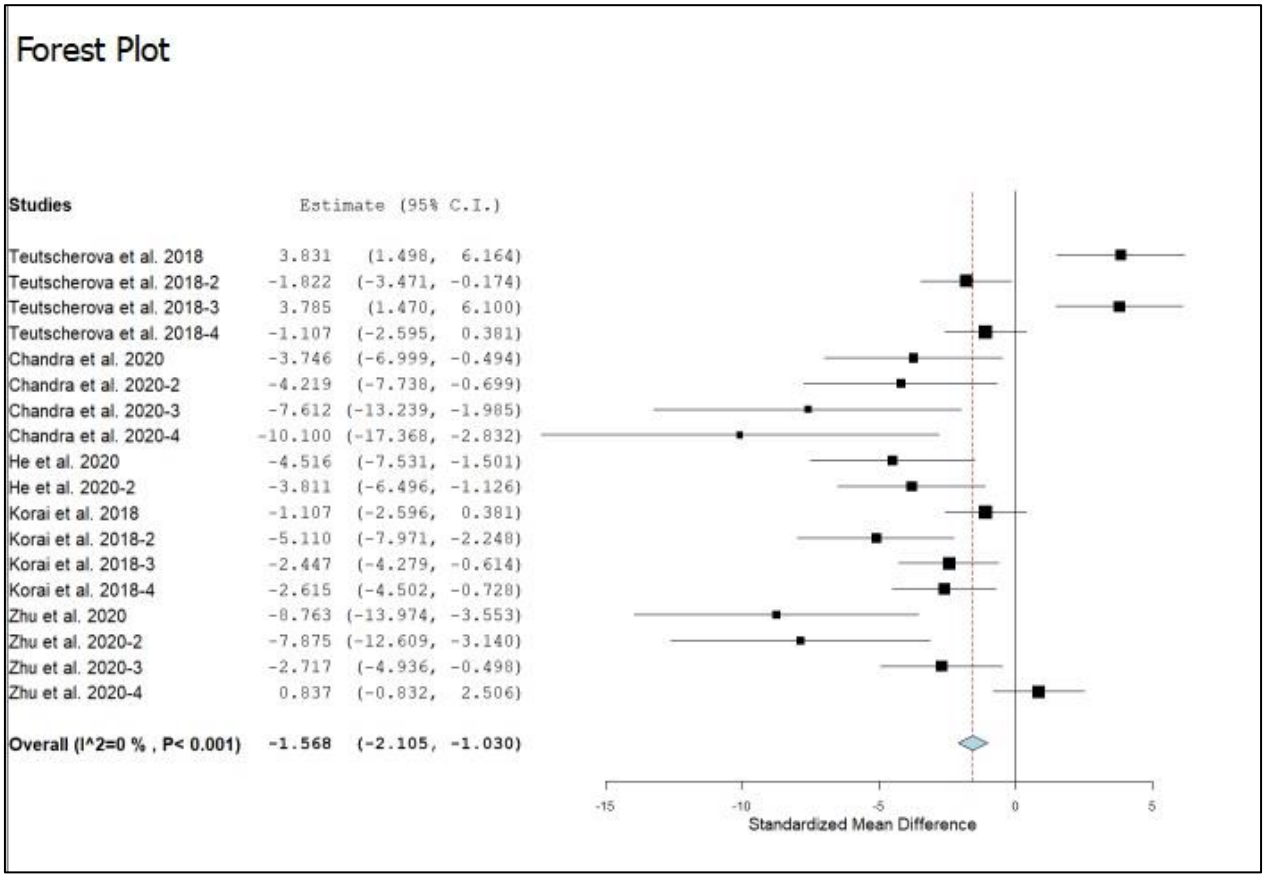

Abbildung 9 Forest Plot zur Veranschaulichung der Ammoniumsorption durch Zugabe von Biokohle (1-8%)

3.3. Ammoniumsorption in flüssigen Medien

Biokohlen sind auch sehr gut für die Ammoniumsorption in flüssigen Medien brauchbar. Hierzu gibt es mittlerweile eine große Forschungsgrundlage und -arbeit. In den meisten werden die Ergebnisse mittels Adsorptionsisotherme dargestellt. Die Beziehung einer Verbindung in wässriger Konzentration und der sorbierten Verbindung einer festen Phase zu einer bestimmten Temperatur wird mithilfe von Isothermen beschrieben (Schreiter 2021). Diese Modelle sind sehr hilfreich, um Sorptionsmechanismen zu beschreiben, die gängigsten davon sind lineare Isotherme, das Langmuir-Modell und das Freundlich-Modell (Schreiter 2021).

Yin et al. (2019) haben hierzu verschiedene Biokohlen in einer 50 Milliliter Ammoniumlösung mit einer Konzentration von 50 Milligramm pro Liter untersucht. Es wurden Biokohlen aus Klärschlamm sowie Walnussschalen pyrolysiert und ein Mix dieser beiden Kohlen zerkleinert und in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt und anschließend pyrolysiert.

Abbildung 10 Granulat aus Walnusschalen und daraus hergestellte Biokohle (Foto: Janu 2020)

Das Mischverhältnis betrug 3:1 (MBC3-1), 1:1 (MBC1-1) und 1:3 (MBC1-3). Bezüglich Ammoniumsorption schnitt die Klärschlammbiokohle (SBC) am schlechtesten ab, mit einer Sorptionsmenge von 0,62 Milligramm pro Gramm. Die gemischte Biokohle Klärschlamm und Walnussschale im Verhältnis 3:1 sorbierte Ammonium am besten mit einem Wert von 2,31 Milligramm pro Gramm. In Tabelle 9 sind alle Werte der Ammoniumsorption übersichtlich dargestellt. BC bezeichnet Biokohle aus Walnusschalen.

Tabelle 9 Ammoniumsorption verschiedener Biokohlen (verändert nach Yin et al. 2019)

Biokohle	Sorptionsmenge von Ammonium (mg/g)
MBC3-1	2,31
MBC1-1	1,75
BC	1,58
MBC1-3	0,91
SBC	0,62

Für die Mechanismen der Sorption von Ammonium gaben Yin et al. (2019) die spezifische Oberflächengröße als einen wichtigen Parameter an. So war die Größe der spezifischen Oberfläche bei den gemischten Biokohlen sowie der Walnussschalenbiokohle größer als bei der Biokohle aus Klärschlamm. Weiters waren die funktionellen Oberflächengruppen für die Ammoniumsorption wichtig, in diesem Fall insbesondere Alkyl- und Carboxylgruppen, die mit Ammonium in der Lösung reagierten und dieses adsorbierten. Auch Metallelemente auf der Biokohle haben einen großen Einfluss auf die Sorption von NH_4^+. In dieser Studie wies MBC3-1 die beste Ammoniumsorption auf, weil diese gemischte Biokohle eine große spezifische Oberfläche hatte und eben auch funktionelle Oberflächengruppen zahlreich vorhanden waren.

Besonders hohe Mengen an Ammonium konnte eine Biokohle aus Erdnussschalen in einer Studie von An et al. (2021) sorbieren. Das Ausgangsmaterial wurde dabei bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C zwei Stunden lang erhitzt. Außerdem stellten die Forscher zusätzlich noch eine modifizierte Biokohle her, dabei wurde die Erdnussschalen-Biokohle in einer KMnO4-Lösung für vier Stunden eingeweicht und ebenso lange getrocknet. Anschließend wurde noch Kaliumhydroxid hinzugegeben und die Mischung bei 300 °C eine Stunde lang erhitzt. Die Ergebnisse waren erstaunlich, so konnte die Biokohle aus Erdnussschalen 3,83 Milligramm Ammonium pro Gramm aus einer Ammoniumlösung sorbieren, während die modifizierte Biokohle sogar 6,92 Milligramm pro Gramm sorbierte. In Abbildung 11 und 12 ist eine Nahaufnahme der Oberfläche der modifizierten Biokohle vor und nach der Adsorption von Ammonium zu sehen.

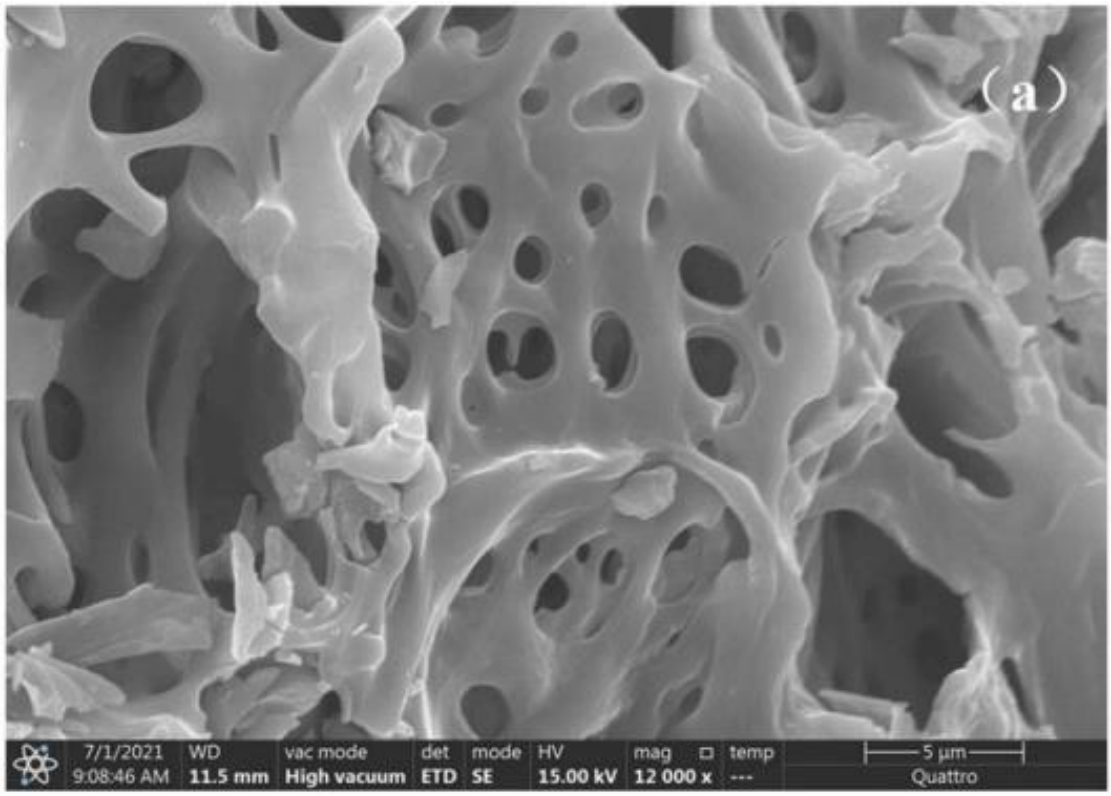

Abbildung 11 REM-Bild der modifizierten Erdnussschalen-Biokohle vor der Adsorption (An et al. 2021)

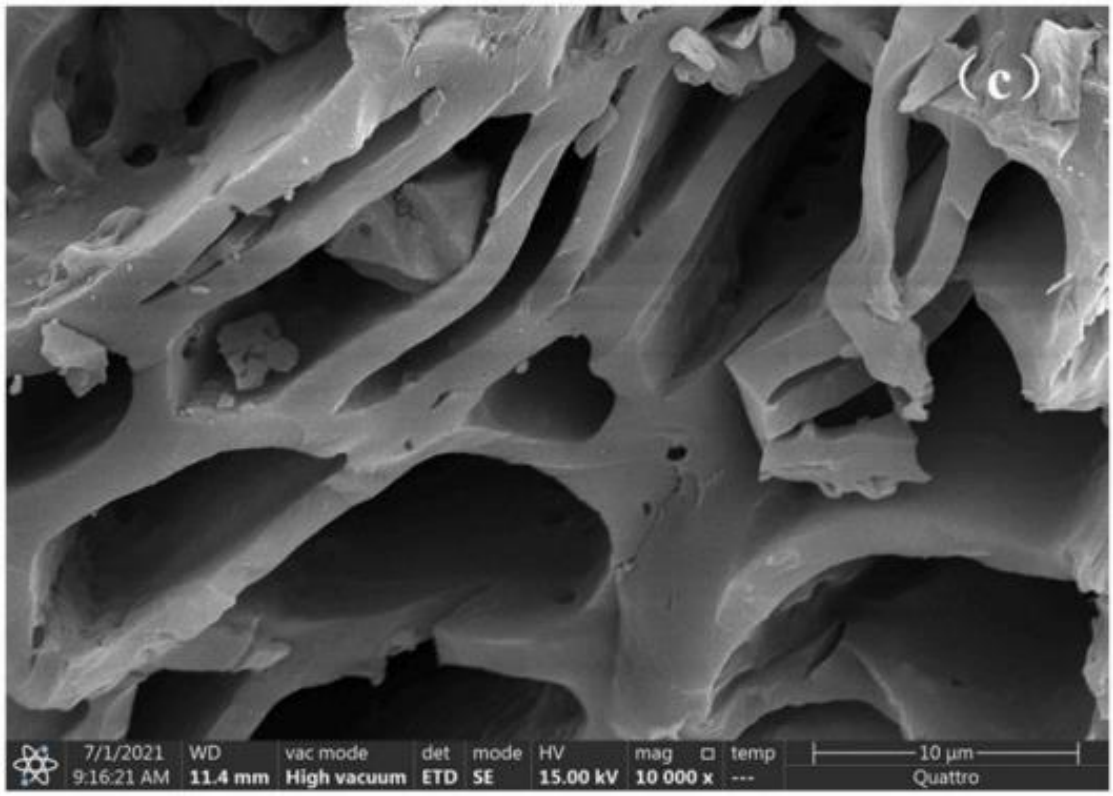

Abbildung 12 REM-Bild der modifizierten Erdnussschalen-Biokohle nach der Adsorption (An et al. 2021)

Zur genauen Erklärung dieser Ergebnisse wurde von An et al. (2021) eine Analyse der FTIR-Spektraleigenschaften (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) durchgeführt. Für eine genaue Beschreibung einer konkreten Anwendung einer FTIR an verschiedenen Biokohlen sei auf die Diplomarbeit von Janu (2020) verwiesen.

Die Infrarotspektren wurden vor und nach der Ammoniumsorption gemessen, dadurch konnte man die Änderungen der funktionellen Gruppen gut erkennen und die Grenzflächenreaktionen ableiten. Ausschlaggebend waren die Streckschwingungen der Hydroxylgruppen in den Carboxyl- und Phenolgruppen sowie die asymmetrischen und symmetrischen C-H-Streckschwingungen der aliphatischen Methyl- und Methylengruppen. Eine Modifizierung der alkalischen Lösung kann die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in der Biokohle erhöhen, was für die Ammoniumsorption eine entscheidende Rolle spielte (An et al. 2021).

Eine sehr interessante und ungewöhnliche Biokohle haben Kim et al. (2021) zur Ammoniumsorption verwendet, und zwar magnetische Stahlschlacken-Biokohle. Diese Biokohle ist ein Gemisch aus Basissauerstoffofenschlacke (BOF= Basic Oxygen Furnace) und Kiefernsägemehl. Pyrolysiert wurde dieses Material bei 500 °C in einer reinen Stickstoffatmosphäre für eine Stunde. Zuvor wurde die Stahlschlacke zu einem feinen Pulver gemahlen und anschließend mit Kiefernsägemehl in einem Verhältnis von 2:5 gemischt. Außerdem wurde in der Studie von Kim et al. (2021) ebenso eine Biokohle aus Kiefernsägemehl im Hinblick auf die Ammoniumsorption untersucht.

Die beiden Biokohlen wiesen optisch große Unterschiede auf, wie in Abbildung 13 zu erkennen ist.

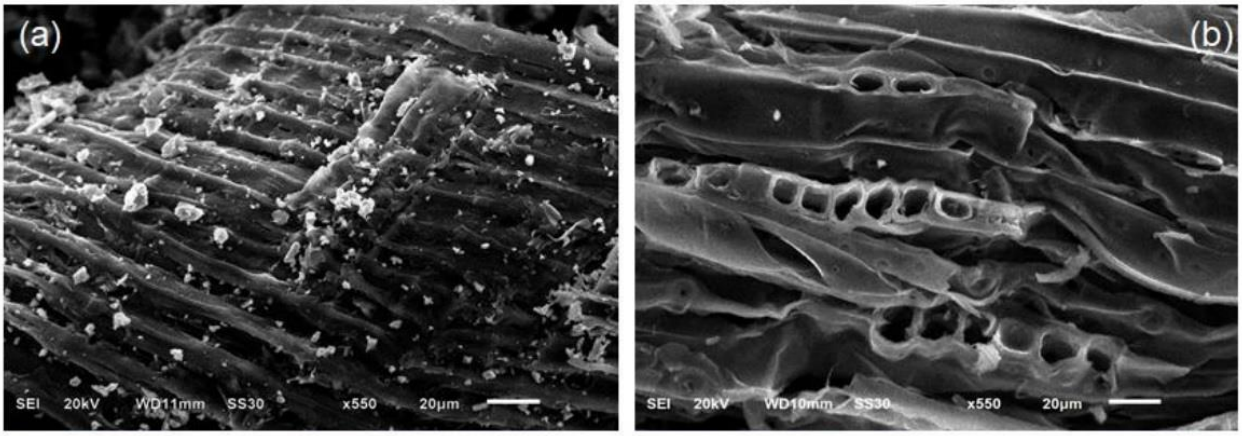

Abbildung 13 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Stahlschlacken-Biokohle (a) und der Biokohle aus Kiefernsägemehl (b) (Kim et al. 2021)

Interessanterweise lag die maximale Adsorptionsmenge an Ammonium in einer Ammoniumlösung von der Kiefernsägemehl-Biokohle mit 2,91 Milligramm pro Gramm geringfügig höher als die von der Stahlschlacken-Biokohle mit 2,72 Milligramm pro Gramm. Erklärt werden konnte diese niedrigere Sorptionsmenge dadurch, dass in der Stahlschlacken-Biokohle eine kleinere Oberfläche und Porengröße vorhanden war, sowie der erhöhten Anzahl an Metalloxiden aus der Stahlschlacke.

Metalloxide wie Magnesiumoxid und Kalziumoxid werden in wässriger Lösung gelöst und bilden Kationen um die Stahlschlacken-Biokohle. Diese Kationen wiederum scheinen mit den Kationen von Ammonium an den Adsorptionsstellen zu konkurrieren (Kim et al. 2021). Deshalb dürfte es bei dieser Biokohle zu einer geringeren Ammoniumsorption gekommen sein als vergleichsweise mit der aus Kiefersägemehl. Kim et al. (2021) postulieren drei Möglichkeiten der Ammoniumsorption von Biokohlen, die erste wäre Oberflächenkomplexierung von NH_4^+ und Hydroxylgruppen an der Oberfläche, die zweite wäre eine Oberflächen-Kopräzipitation (Ausscheidung oder Ausfällung) mit Magnesium und Phosphat und der dritte Mechanismus wäre die Bildung von NH_4-C-Bindungen zwischen NH_4-N und delokalisierten Einzelelektronen in Biokohlen. Als plausibelste Möglichkeit der Ammoniumadsorption im Falle der Stahlschlacken-Biokohle erschien den Autoren der oben beschriebene zweite Mechanismus der Oberflächenausscheidung. Grund dafür war das enthaltene Magnesium (Magnesiumoxid) in einer Menge von etwa fünf Prozent in der Schlacke sowie das darin enthaltene Phosphat (Phosphorpentoxid) mit etwa zwei Prozent. Der genaue Vorgang wird im Artikel von Kim et al. (2021) beschrieben und kann bei Interesse dort nachgeschlagen werden.

Sehr hohe Sorptionsmengen an Ammonium in menschlichem Urin konnten Xu et al. (2018) mit einer modifizierten Biokohle aus Holzabfällen verzeichnen. Diese Kohle wurde aus Holz von der Bastard-Schwarz-Pappel sowie dem japanischen Schnurbaum hergestellt. Dabei wurde das Pulver der beiden Hölzer mit einer Magnesiumlösung angereichert, anschließend in Stickstoffatmosphäre bei 600 °C pyrolysiert. Nach Waschung mit deionisiertem Wasser und Trocknung bei 80 °C wurde die mit Magnesium angereichte Biokohle zu 0,1 Gramm in Urin sowie vorbehandeltem Urin hinzugefügt. Abbildung 14 zeigt REM-Bilder der modifizierten Biokohle in 18.000-facher Vergrößerung.

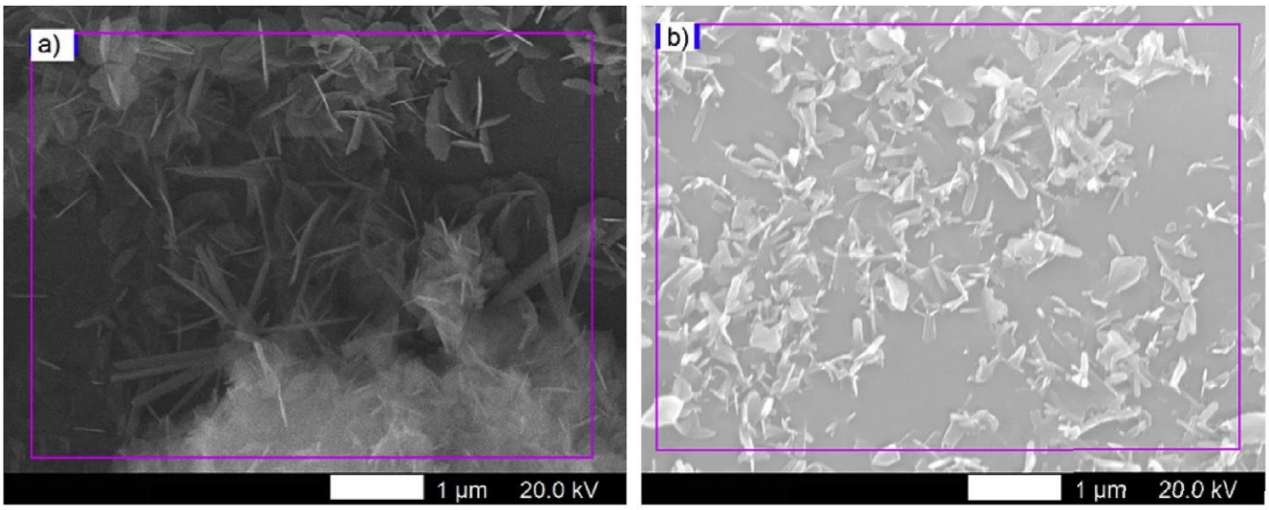

Abbildung 14 REM-Aufnahme der magnesiumangereicherten Biokohle (Xu et al. 2018)

Wie auf den Bildern zu erkennen ist, konnten die Forscher zwei verschiedene Typen von Kristallen feststellen. In Abbildung 14 a) ist eine Nanoflocken Form zu sehen, die auf Magnesiumoxid Komponenten deuteten, während in Abbildung 14 b) eine untypische Form zu erkennen ist, die an der Oberfläche der Biokohle aufgenommen wurde und höhere Mengen an Kalzium aufwies (Xu et al. 2018).

In der Studie von Xu et al. (2018) konnte eine maximal aufgenommene Menge an Ammonium von 47,5 Milligramm pro Gramm gemessen werden. Für diese hohe Aufnahmemenge zeichneten die Wissenschaftler die Ausfällung von Struvit hauptverantwortlich. Struvit ist eine in reiner Form selten, in gemischter Form häufig vorkommende Art von Harnstein, zu gleichen Teilen bestehend aus Ammonium, Magnesium und Phosphor sowie Kristallwasser (Guder 2019). Als limitierenden Faktor für die Ammoniumsorption gaben die Autoren die Phosphatkonzentration im Urin an (Xu et al. 2018).

Wie schon in der Einleitung erwähnt, konnten Qin et al. (2020) mithilfe einer speziellen Technologie zur Zerkleinerung von Bambusbiokohle deutlich höhere Sorptionsmengen von Ammonium in Wasser erzielen als Kohle, die nicht so aufbereitet wurde. Das Ausgangsmaterial Bambus wurde in Stickstoff-Atmosphäre bei 450 °C pyrolysiert, anschließend auf Nanopartikelgröße mit einer Planetenkugelmühle zerkleinert. Die sogenannte Kugelmühlentechnologie (Ball Milling) erhöht die Porosität, die spezifische Oberfläche sowie die Oberflächenchemie der Biokohle (Qin et al. 2020). Verglichen wurden eben die „normale“ Bambusbiokohle sowie die zerkleinerte Kohle in einer Ammoniumlösung bei Zugabe von jeweils 0,01 Gramm. Auf den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der beiden untersuchten Biokohlen in Abbildung 15 wird der Effekt dieser Kugelmühlentechnologie optisch gut sichtbar.

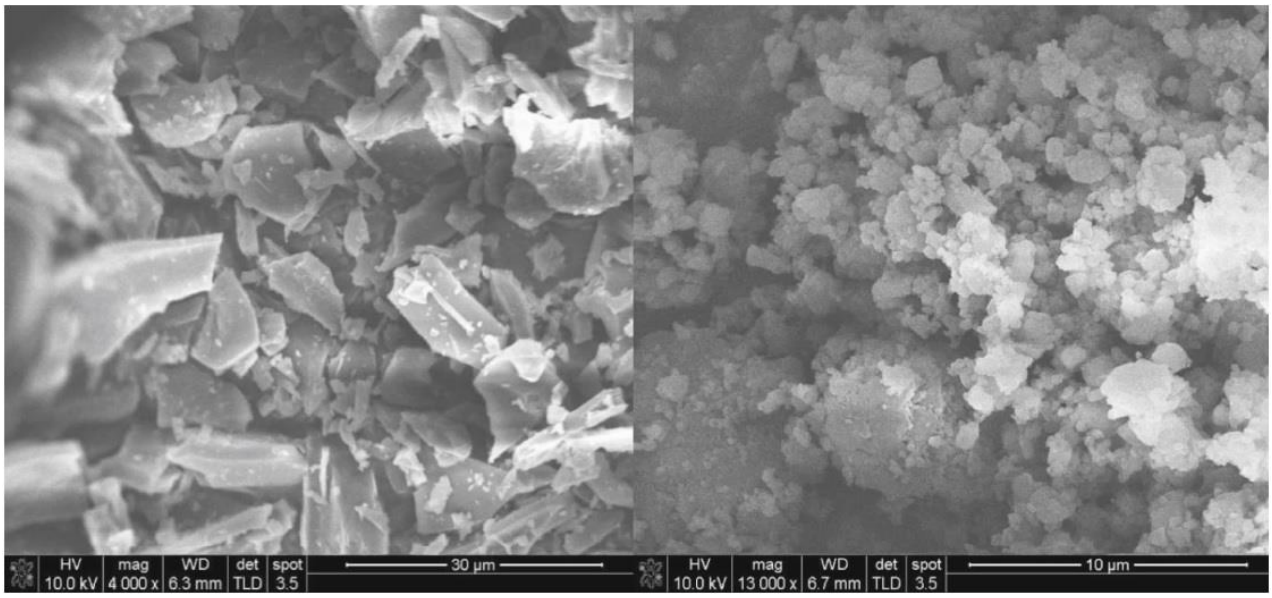

Abbildung 15 Rasterelektronenmikroskop der Bambusbiokohle (links) sowie der ball milled Bambusbiokohle (rechts)(Qin et al. 2020)

Die linke Nahaufnahme in Abbildung 15 zeigt die unbehandelte Bambusbiokohle in einer 4.000-fachen Vergrößerung und das rechte Bild die auf nanopartikelzerkleinerte Bambusbiokohle nach 13.000-facher Vergrößerung. Auch in der Sorptionsmenge zeigten die beiden Kohlen deutliche Unterschiede. Während die unbehandelte Biokohle aus Bambus 7 Milligramm pro Gramm Ammonium aufnahm, konnte die behandelte Bambusbiokohle mit 22,9 Milligramm pro Gramm etwas mehr als die dreifache Menge binden (Qin et al. 2020). Mehr funktionelle Oberflächengruppen bieten auch mehr Adsorptionsstellen für kationisch ionenausgetauschtes Ammonium. Das Vorhandensein dieser funktionellen Gruppen spielte eine wichtige Rolle bei der Bindung des Ammoniums an die Carboxylgruppen der behandelten Bambusbiokohle. Die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Kohle bildeten Brücken beziehungsweise komplexe Prozesse mit Ammonium, hierbei wirkte vor allem chemische Bindung als polare Wechselwirkung (Qin et al. 2020). Die Forscher resümierten, dass diese kostengünstige Technologie zur mechanischen Modifizierung von Biokohle ein probates Mittel ist, um ammoniumkontaminiertes Wasser zu säubern (Qin et al. 2020).

Speziell auf die Adsorptionscharakteristiken von Ammonium auf Biokohle sind Begum et al. (2021) eingegangen. In Ihrer Studie wurden Hackschnitzel als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Biokohle verwendet und danach in Lösung zur Ammoniumsorption getestet. Die Hackschnitzel bestanden aus Fichte, Kiefer und Tanne und wurden bei 700 °C pyrolysiert. Anschließend wurde die Kohle zerkleinert und gesiebt auf eine Größe von 53-250 Mikrometer. Verschiedene Parameter wurden in der Studie untersucht, so zum Beispiel der Einfluss der initialen Konzentration von Ammonium in der Lösung, der pH-Wert der Lösung, Dosierung der Biokohle sowie die Kontaktzeit, alles in Relation zur sorbierten Menge an Ammonium. Die höchste aufgenommene Menge an Ammonium wurde bei einer initialen Ammoniumkonzentrationsmenge von 80 Milliliter pro Liter Lösung sowie einer Dosis von 10 Gramm Biokohle pro Liter Lösung mit 0,96 Milligramm pro Gramm erreicht. Die Autoren hoben hervor, dass der optimale pH-Wert zur effizienten Ammoniumsorption zwischen 6 und 8 liegt, was auch ungefähr dem Wert natürlicher Gewässer entspricht (Begum et al. 2021). Hauptverantwortlich für die Ammoniumbindung an der Biokohle waren Amin-, Amid- sowie Nitrilgruppen an der Oberfläche der Kohle (Begum et al. 2021). Das heißt, auch hier fungierten wiederum funktionale Gruppen als Träger der Ammoniumsorption an der Oberfläche der Biokohle. Die Wissenschaftler wiesen auf die potenzielle Anwendbarkeit von solcher Biokohle in Filtrationsanlagen als Adsorptionsmittel hin, um Abwässer gezielt von Ammonium zu binden (Begum et al. 2021)

In einer Studie zur Untersuchung der Ammoniumsorption von Fäkalschlamm in Lösung und der anschließenden Verwendung als Bodendünger konnte festgestellt werden, dass die Sorptionsmenge mit höherer Dosis an Biokohle abnahm (Bai et al. 2018). Der Fäkalschlamm in der Studie wurde zuerst auf 2-6 Millimeter zerkleinert, nachdem er luftgetrocknet wurde. Danach wurde der Schlamm bei 600 °C für 70 Minuten in einem Röhrenofen erhitzt. Die Pyrolysezeit war zwischen 30 und 60 Minuten und die Pyrolysetemperatur zwischen 400 und 800 °C. Die Adsorptionsexperimente wurden in einer Ammoniumlösung sowie menschlichem Urin bei unterschiedlichen Biokohle-Dosierungen, Adsorptionszeiten, Temperaturen sowie Partikelgrößen der Biokohle durchgeführt. Bei einer Dosis von einem Gramm Biokohle pro Liter Lösung wurde eine Höchstmenge an aufgenommenes Ammonium von 53 Milligramm pro Gramm festgestellt. Die gemessene Sorptionsmenge von Ammonium in Urin in dieser Studie betrug 12 Milligramm pro Gramm. Außerdem wurde berichtet, dass kleinere Partikel von Biokohle dem Ammonium mehr Bindungspunkte gaben, weil die spezifische Oberfläche der Kohle erhöht wurde (Bai et al. 2018).

Tabelle 10 stellt eine Auswahl der in dieser Studie untersuchten Artikel unter Angabe von Biokohle, Medium und Sorptionsmenge dar. Höchste Sorptionsmengen von Ammonium mit 47,5 Milligramm pro Gramm konnten Xu et al. (2018) messen, während die Biokohle aus Hackschnitzel von Begum et al. (2021) nur 0,96 Milligramm pro Gramm binden konnte.

Tabelle 10 Einige Sorptionsmengen (Ammonium) von Artikeln, die in dieser Studie näher behandelt wurden

Studie	**Biokohle**	**Medium**	**Sorptionsmengen**
An et al. 2021	Erdnusschalen, angereichert	flüssig	3,83 – 6,92 mg/g
Bai et al. 2018	Fäkalschlamm	flüssig	12 mg/g
Begum et al. 2021	Hackschnitzel	flüssig	0,96 mg/g
Otieno et al. 2021	Ananasschale	flüssig	13,4 mg/g
Qin et al. 2020	Bambus	flüssig	22,9 mg/g
Xu et al. 2018	Holzabfälle, angereichert	flüssig	47,5 mg/g

4. Diskussion

Nguyen et al. (2017) haben ebenfalls eine Meta-Analyse durchgeführt, um den Einfluss der Zugabe von Biokohle in Böden auf dessen anorganischen Stickstoff zu untersuchen. Sie postulierten in ihrer Studie, dass sich über die Zeit mehr funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Biokohle bilden. Somit sind ältere Biokohlen besser fähig, Ammonium zu adsorbieren als frische. Ebenso spielte das Ausgangsmaterial eine entscheidende Rolle, so sind Biokohle aus kohlenhydrathaltigen Ausgangsmaterialien wesentlich effizienter in der Adsorption von Ammonium als solche aus hölzernen Materialien.

In der Meta-Analyse haben Nguyen et al. (2017) zum Bespiel untersucht, welchen Einfluss das Ausgangsmaterial auf die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden hat, ebenso welche Rolle die Pyrolysetemperatur und -dauer spielt. In Tabelle 11 ist zu erkennen, dass besonders kohlenhydrathaltige Ausgangsmaterialen der Biokohle die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden reduzieren. Am wenigsten geeignet zur Bindung von Ammonium sind Biokohlen aus Gülle mit einer Reduktion von 8,2 Prozent sowie Kohlen aus Holz mit 4,8-prozentiger Reduktion laut der Meta-Analyse von Ngyuen et al. (2017). Die Prozentwerte der Änderung der Ammoniumkonzentration wurden mithilfe von WebPlotDigitizer aus dem Forest Plot der Studie von Ngyuen et al. (2017) entnommen (Rohatgi 2021).

Tabelle 11 Auswirkung des Ausgangsmaterials der Biokohle auf die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden (verändert nach Nguyen et al. 2017)

Biokohle aus	**Veränderung Ammoniumkonzentration in %**
Lignozellulosehaltige Abfälle	-15,2
krautigen Gewächsen	-10,9
Gülle	-8,2
Holz	-4,8
Kohlenhydraten	-32,0
Gesamt	-11,1

Tabelle 12 zeigt den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden. Besonders hohe Sorptionsmengen wiesen Biokohlen mit einer Pyrolysetemperatur unter 400 °C sowie über 600 °C auf. Geringste Sorptionsraten erzielten Biokohlen mit einer Pyrolysetemperatur zwischen 400 und 500 °C.

Tabelle 12 Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden (verändert nach Nguyen et al. 2017)

Pyrolysetemperatur in °C	Veränderung Ammoniumkonzentration in %
Unter 400	-25,5
400-500	-6,5
501-600	-10,1
Über 600	-27,5
Gesamt	-13,8

Die Ergebnisse der Meta-Analyse von Nguyen et al. (2017) legten nahe, dass Biokohlen mit hohem KAK-Wert mehr Ammonium aus dem Boden sorbieren. Außerdem bedeuten höhere Zugabemengen von Biokohle auch bessere Sorptionsmengen von Ammonium aus dem Boden (vor allem bei Zugabemengen von fünf bis zehn Prozent). Hier ist zumindest ein Widerspruch in der in dieser Studie durchgeführten Meta-Analyse zu erkennen, da bei der Zugabe von acht Prozent Biokohle eine Erhöhung des Ammoniumwertes im Boden zu messen war. Wie schon zuvor erwähnt, hängt das aber vom Bodentyp und der jeweiligen Biokohle ab.

Im Zeitraum von einem Monat findet eine Sorption von NH_4^+ im Boden statt, allerdings danach hat eine Biokohle keinen Effekt mehr darauf (Nguyen et al. 2017). Weiters fanden Nguyen et al. (2017) in ihrer Meta-Analyse heraus, dass Biokohle und Harnstoff mit ammoniumbasiertem Dünger Ammonium gut aus dem Boden sorbieren, während Biokohle und organischer Dünger keinen Einfluss darauf haben. Auch in Bezug auf den Bodentyp konnten einige Erkenntnisse aus dieser Studie gewonnen werden, nämlich grobkörniger Boden bietet sich zur Ammoniumsorption mit Biokohlen besser an als Böden mit mittlerer Textur. Überdies konnte auch eine höhere Aufnahme von NH_4^+ in sauren Böden festgestellt werden als in neutralen.

Auch in Bezug auf den derzeitigen Wissensstand in der Forschung über Biokohlen stellten Nguyen et al. (2017) einige Lücken fest. So sollten zur besseren Vergleichbarkeit auf diesem Gebiet die genauen Daten der Biokohlenherstellung veröffentlicht werden, so zum Beispiel die Pyrolysedauer, Ausgangsmaterial oder eine Elementanalyse. Wichtig sind auch die Eigenschaften der Biokohle selbst, hierbei sind ein KAK-Wert, Oberflächengröße und Partikelgröße wesentlich. Auch bei der Zugabemenge und -dauer müssen in Zukunft Daten genau angegeben werden, um bessere Forschungsergebnisse zu erzielen und diese auch miteinander vergleichen zu können.

In einer anderen Meta-Analyse von Liu et al. (2018) wurde der Einfluss von Biokohle-Zugabe in Böden auf den Stickstoff-Kreislauf untersucht. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass sich bei Zugabe von Biokohle in Böden die mikrobielle Biomasse um zwölf Prozent erhöhte. Auch die Veränderung der Ammoniumkonzentration im Boden wurde von Liu et al. (2018) untersucht, mit dem Ergebnis einer sechs-prozentigen Reduktion des im Boden gemessenen NH_4^+ bei der Zugabe von Biokohle. Festzuhalten ist, dass die Ergebnisse von Liu et al. (2018) ebenso eine Reduktion von Ammonium im Boden zeigen, wenn auch nicht ganz so deutlich, wie in dieser Studie durchgeführten Meta-Analyse, wie in Tabelle 13 zu sehen ist. Auf die Meta-Analyse von Xiao et al. (2019) aus Tabelle 13 wird später noch näher eingegangen.

Durch die Zugabe von Biokohle in Böden wird ebenso die Auswaschung von Ammonium reduziert. Liu et al. (2018) postulierten in ihrer Studie einen Rückgang um 22 Prozent. Begründet wurde dieser Rückgang durch die Eigenschaften der Oberflächenladung der Biokohle. Negativ geladene Carboxyl- und Hydroxylgruppen dienten als Andockstelle für Ammonium an der Oberfläche der Kohlen (Liu et al. 2018). Die Forscher gaben an, die Bodeneigenschaften vor der Zugabe von Biokohle genau zu überprüfen, um mögliche negative Effekte durch die Kohle zu mindern oder gänzlich auszuschließen. Aufgrund der Vielzahl an untersuchten Parametern in Bezug auf den Stickstoff-Kreislauf sehen Liu et al. (2018) vor allem lehmhaltige, verwitterte Böden mit einem pH-Wert unter 5 und wenig organischem Kohlenstoff als besonders vielversprechende Einsatzgebiete für die Zugabe von Biokohle unter hohem landwirtschaftlichem Nutzen an.

Tabelle 13 Vergleich der Ammoniumreduktion von verschiedenen Meta-Analysen

Meta-Analyse	**Ammoniumreduktion in %**
Liu et al. 2018	6,0
Nguyen et al. 2017	11,1
Xiao et al. 2019	14,4
Diese Studie	20,8

In einer Meta-Analyse um den Effekt von Biokohle-Zugabe auf die Stickstoff-Stoffwechsel-Gene zu untersuchen, konnten Xiao et al. (2019) auch viele Änderungen in den Bodeneigenschaften feststellen. In ihrer Meta-Analyse wurde insgesamt 36 wissenschaftliche Artikel herangezogen, die ihren Auswahlkriterien entsprachen. Die ausgewählte Literatur wurde in einem Zeitraum von 2013 bis 2019 publiziert. Veränderungen durch Biokohle-Zugabe in den Boden wurden im pH-Wert festgestellt, der um 7,8 Prozent anstieg. Die Dichte des Bodens nahm um 57,5 Prozent ab. Die Studie untersuchte auch die Auswirkungen auf diverse Bakterienkulturen im Boden und stellte einen Anstieg um 25,3 Prozent der Anzahl an ammoniakoxidierenden Archaeen fest. Am interessanten in Bezug auf die vorliegende Studie aber ist der gemessene Rückgang in der Ammoniumkonzentration im Boden um 14,4 Prozent, was wiederum die Ergebnisse der hier vorliegenden Meta-Analyse stützt. Xiao et al. (2019) konnten mithilfe ihrer Forschung einen Beitrag zu genaueren Modellen leisten, die mikrobielle Lebewesen durch Hinzugabe von Biokohle unterstützen, Stickstoffverluste zu kompensieren.

4.1. Modifizierte Biokohle

Wang et al. (2021) erzielten bemerkenswerte Ergebnisse in Bezug auf die Sorption von Ammonium mit einer modifizierten Biokohle aus Reisstroh und Zeolith. Zur Herstellung dieser Art von Biokohle wurden umfangreiche Modifizierungen an den beiden Materialien vorgenommen und anschließend miteinander vermischt. Zuerst wurde Reisstroh bei 500 °C für eine Stunde pyrolysiert. Danach wurde die Biokohle mit deionisiertem Wasser gewaschen, bei 60 °C für zwölf Stunden getrocknet und gesiebt. Später wurde die fein gemahlene Biokohle in Epichlorhydrin und Dimethylformamid gegeben und das Gemisch für eine Stunde bei 100 °C vermischt und umgerührt. Nachher wurde noch Pyridin hinzugegeben und ebenso für eine Stunde lang vermischt, die Mischung wurde dann mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde noch Ethan-Diamin dazu gemischt und für drei Stunden lang vermengt. Diese Mischung wurde zum Schluss noch mit deionisiertem Wasser gewaschen und wiederum bei 60 °C für zwölf Stunden getrocknet. Eine ähnlich aufwendige Prozedur wurde mit dem Material Zeolith durchgeführt. Der Zeolith wurde zerkleinert, ebenfalls mit deionisiertem Wasser gewaschen und für sechs Stunden bei 105 °C getrocknet. Danach wurde der Zeolith in eine Natriumchloridlösung gegeben und zwölf Stunden lang umgerührt, nach dem Prozess wiederum mit deionisiertem Wasser gewaschen und für sechs Stunden bei 105 °C getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde auf eine einheitliche Größe gesiebt. Die modifizierte Reisstroh-Biokohle und der modifizierte Zeolith wurden danach in Ethanol zusammen dispergiert. Danach wurde dieses Verbundmaterial wiederum bei 105 °C getrocknet und gesiebt. Als letzten Schritt wurde das Pulver bei 300, 400 und 500 °C für eine Stunde lang pyrolysiert.

Ein breites Spektrum an Analysemethoden zur genauen Ermittlung der Daten dieser Biokohle wurde durchgeführt, so zum Beispiel eine Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), ein Rasterelektronenmikroskop (SEM) zur genauen Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit, die Elemente wurden bestimmt durch einen organisch-chemisch Elementaranalysator, die spezifische Oberfläche mit einem Mehrkanalanalysator und der pH-Wert mit einem pH-Messgerät identifiziert.

Getestet wurde in wässrigen Lösungen für Ammonium und Nitrat. In Abbildung 16 ist die Adsorptionsmenge in Abhängigkeit von der Initialmenge von Ammonium zu sehen. Man erkennt, dass die sorbierte Menge an Ammonium bis knapp 400 Milliliter ansteigt, um dann leicht wieder abzunehmen und sich dann bei einem konstanten Maß einzupendeln. Die Werte zur Erstellung des Diagramms wurden aus dem veröffentlichten Diagramm der Studie entnommen und mittels WebPlotDigitizer abgemessen (Rohatgi 2021).

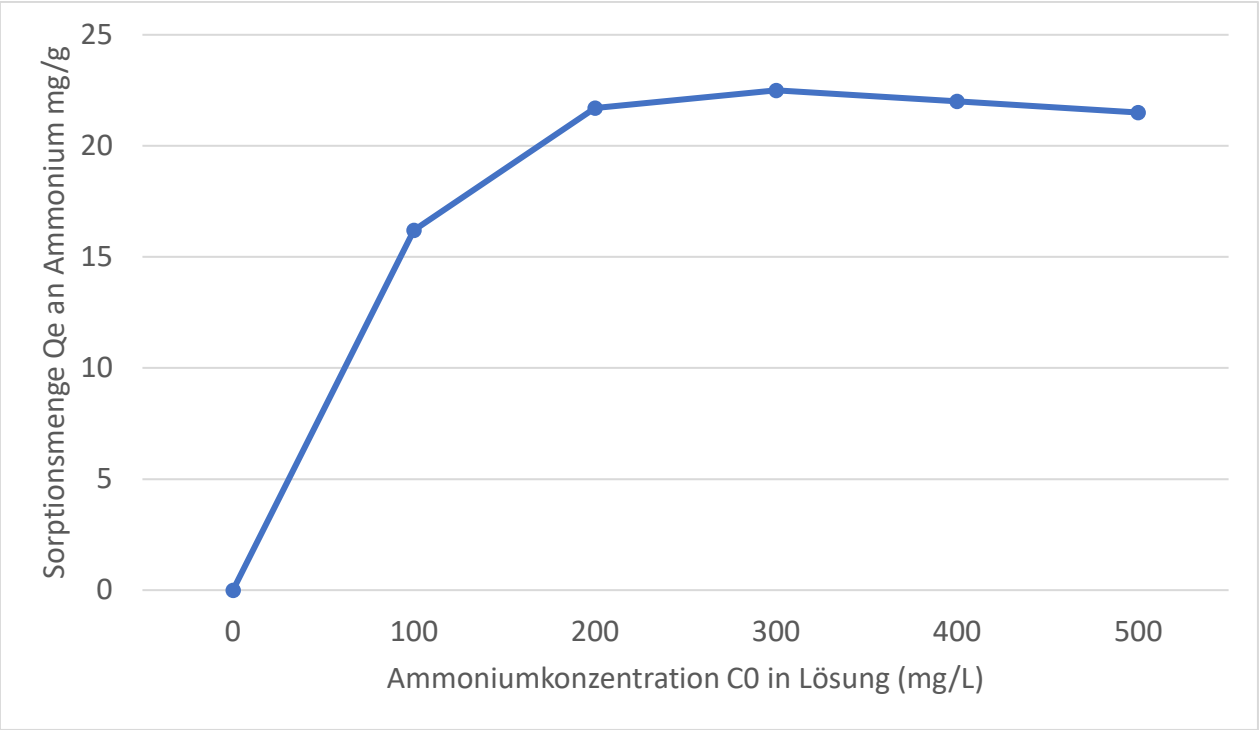

Abbildung 16 Adsorptionsmenge an Ammonium Qe in Abhängigkeit der Konzentration C0 (verändert nach Wang et al. 2021)

Die höchste gemessene Menge an sorbiertem Ammonium betrug 22,43 Milligramm pro Gramm. Im Vergleich zu anderen Biokohlen und auch zu anderen modifizierten Biokohlen ist dieser Wert sehr hoch, teilweise um den Faktor 40 höher als bei nicht modifizierten Biokohlen. Wang et al. (2021) erklärten die Sorption von Ammonium durch Ionenaustausch und elektrostatische Anziehung.

Durch die hohe Aufnahmefähigkeit von Ammonium dieser speziell hergestellten Verbundbiokohle bietet sie sich für die Sorption von Ionen aus belasteten, flüssigen Quellen an. Allerdings stellt sich die Frage, ob die aufwendige und wesentlich teurere Herstellung auch wirklich massentauglich ist und somit einen tatsächlichen Beitrag zur Reduktion von stickstoffbelasteten Medien beitragen kann. Es bleibt auf jeden Fall abzuwägen, ob herkömmliche Biokohlen oder Verbundbiokohlen in den jeweiligen gewünschten Einsatzgebieten zu verwenden sind und welche die optimaleren Ergebnisse unter Berücksichtigung aller Faktoren liefert.

4.2. Weitere Einsatzmöglichkeiten

Biokohle hat aufgrund der speziellen inhärenten Eigenschaften ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten, nicht nur zur Sorption einiger Ionen in diversen Medien. Ein internationales Forscherteam um Siwaporn Siltecho hat die Retentionseigenschaften von Pradoo-Holz-Biokohle in sandigen Böden in einer Lokalität in Thailand näher untersucht und dabei unter anderem auch die Ammoniumsorption und -desorption ermittelt. Bei der Bodenspezifikation wurde ein pH-Wert von 4 bis 5,5 gemessen, das bedeutet es handelte sich um einen sauren Boden. Die Biokohle wurde bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C hergestellt, nähere Angaben dazu wurden allerdings nicht gemacht. Siltecho et al. (2021) stellten die Eigenschaften der Biokohle durch verschiedene Messmethoden fest, dabei wurde die spezifische Oberfläche sowie das Nanoporenvolumen analysiert, sowie die Porengrößenverteilung ermittelt.

Festgestellt wurden die Adsorptions- und Desorptionswerte durch Isotherme. Die maximale Adsorptionsmenge an Ammonium lag beim Langmuir-Modell bei 1,41 Milligramm pro Gramm. Die Autoren konnten feststellen, dass sich die Biokohle im Boden eher an trockenen Stellen am Ende der Wasserrückhaltekurve auswirkt, da es sich bei der Pradoo-Holz-Biokohle um ein stark mikroporöses Material handelt und der Einfluss der kleinen Poren vor allem am Ende des Bodens vorherrschend ist.

Siltecho et al. (2021) schlussfolgerten, dass die zugegebene Biokohle die Wasser- und Nährstoffrückhalteeigenschaften von sandigen Böden verbessert. Das Wasserhaltevermögen des Bodens wurde durch die Erhöhung des Restwassergehalts am trockenen Ende der Wasserrückhaltekurve verbessert. Bezüglich der Ammoniumsorption konnten die Forscher festhalten, dass bestimmte Kationien wie Ca^{2+} und Mg^{2+} die Adsorptionsprozesse um Ammonium beeinflussen, wie auch schon andere Autoren festgestellt haben und auch oben beschrieben wurde.

4.3. Vergleich diverser Biokohlen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien

Aghoghovwia et al. (2020) haben in einer Studie sechs verschiedene Biokohlen unter anderem auf die Ammoniumsorption verglichen. Die Biokohlen, die in der Studie verwendet wurden, waren aus Maisstroh, Traubenkernen, Traubenhaut, Kiefernholz, Zuckerrohrmark sowie aus Gummireifen. Die Herstellung der einzelnen Biokohlen fand unter unterschiedlichen Bedingungen statt, so wurde die Biokohle aus Maisstroh in einem Schnellpyrolyseverfahren gefertigt, während die Biokohlen aus Traubenkernen, Beerenhaut, Kiefernholz und Gummireifen in einem langsamen Pyrolyseprozess hergestellt wurden. Einzig das Ausgangsmaterial der Zuckerrohrmark-Biokohle wurde in einem Vakuum-Pyrolyseverfahren gebrannt. Besonders hervorzuheben aus dieser Studie ist die Biokohle aus Gummireifen, da ein solches Ausgangsmaterial normalerweise nicht Verwendung findet.

Durchgeführt wurde die Studie in zwei verschiedenen Lösungen, nämlich NH_4Cl und KNO_3 als Adsorbate in Konzentrationen von 5, 10, 25, 50 und 100 Milligramm pro Liter. Außerdem wurden die Biokohlen auf unter einem Millimeter Durchmesser zerkleinert.

Die Ergebnisse zeigen trotz unterschiedlicher Biokohlen sehr ähnliche Werte bei der Ammoniumsorption. In Abbildung 17 ist ein Diagramm mit der Sorptionsmenge der jeweiligen Biokohle auf der y-Achse zu sehen. Auf der x-Achse ist die Ammoniumkonzentration in der Lösung angegeben. Die Werte wurden, wie in der Meta-Analyse zuvor, mithilfe des Programms WebPlotDigitizer aus den Diagrammen in der Studie entnommen und in einem Diagramm zusammengefasst (Rohatgi 2021). Die blaue Linie zeigt die Biokohle aus Maisstroh, die orange Linie zeigt Traubenkerne, die violette Linie ist Beerenhaut, gelb zeigt Kiefernholz, auf der roten Linie ist Biokohle aus Gummireifen abgebildet und Strich grün zeigt Zuckerrohrmark-Biokohle. Zu erkennen ist, dass die Biokohle aus Gummireifen die niedrigste Steigung aufweist und somit am schlechtesten Ammonium sorbiert, während die Biokohlen aus Beerenhaut und Kiefernholz ähnlich hohe Steigungen aufweisen und entsprechend am besten geeignet sind, NH_4^+ aus einer Lösung mit Ammonium aufzunehmen.

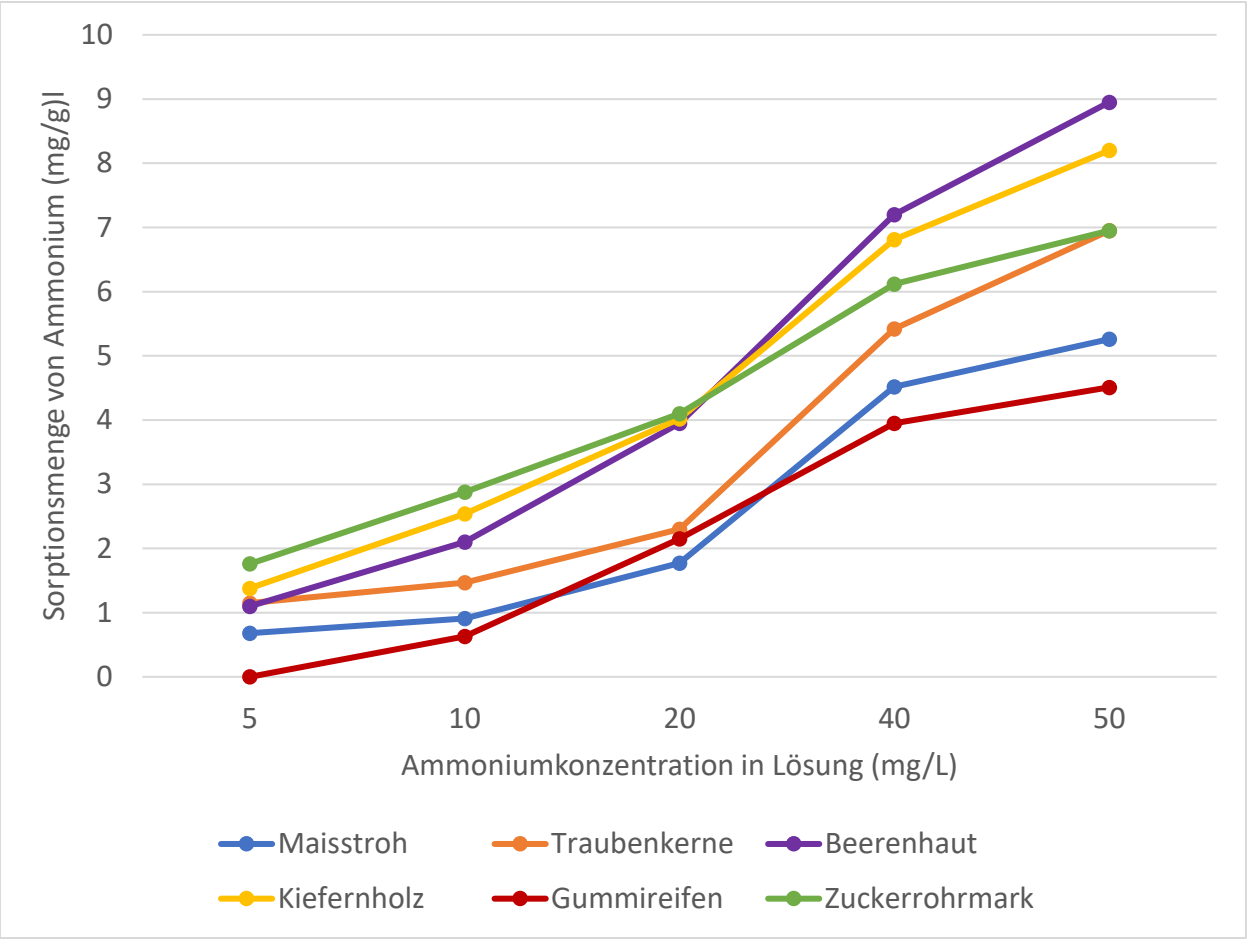

Abbildung 17 Ammoniumsorption (mg/g) auf der y-Achse in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration (mg/L) auf der x-Achse in der Lösung (verändert nach Aghoghovwia et al. 2020)

Nach einer physikalisch-chemischen Analyse der Biokohlen fanden die Autoren heraus, dass ein erhöhter Gehalt an Natrium mit der Ammoniumsorption von Biokohlen korreliert. Je mehr Gehalt an Natrium in den Biokohlen enthalten war, desto stärker ausgeprägt war die Sorption von NH_4^+. Aghoghovwia et al. (2020) tendierten dazu, diesen Mechanismus mit Kationenaustausch zu erklären.

Eine besonders interessante Grafik von Aghoghovwia et al. (2020) zeigt Abbildung 18. Sie zeigt tendenziell, dass je mehr Ammonium in die Lösung (x-Achse in mg/L) gegeben wird, desto weniger Ammonium sorbiert wird (y-Achse in Prozent). Auch hier wurden die Werte aus dem in der Studie veröffentlichten Diagramm mittels WebPlotDigitizer entnommen (Rohatgi 2021).

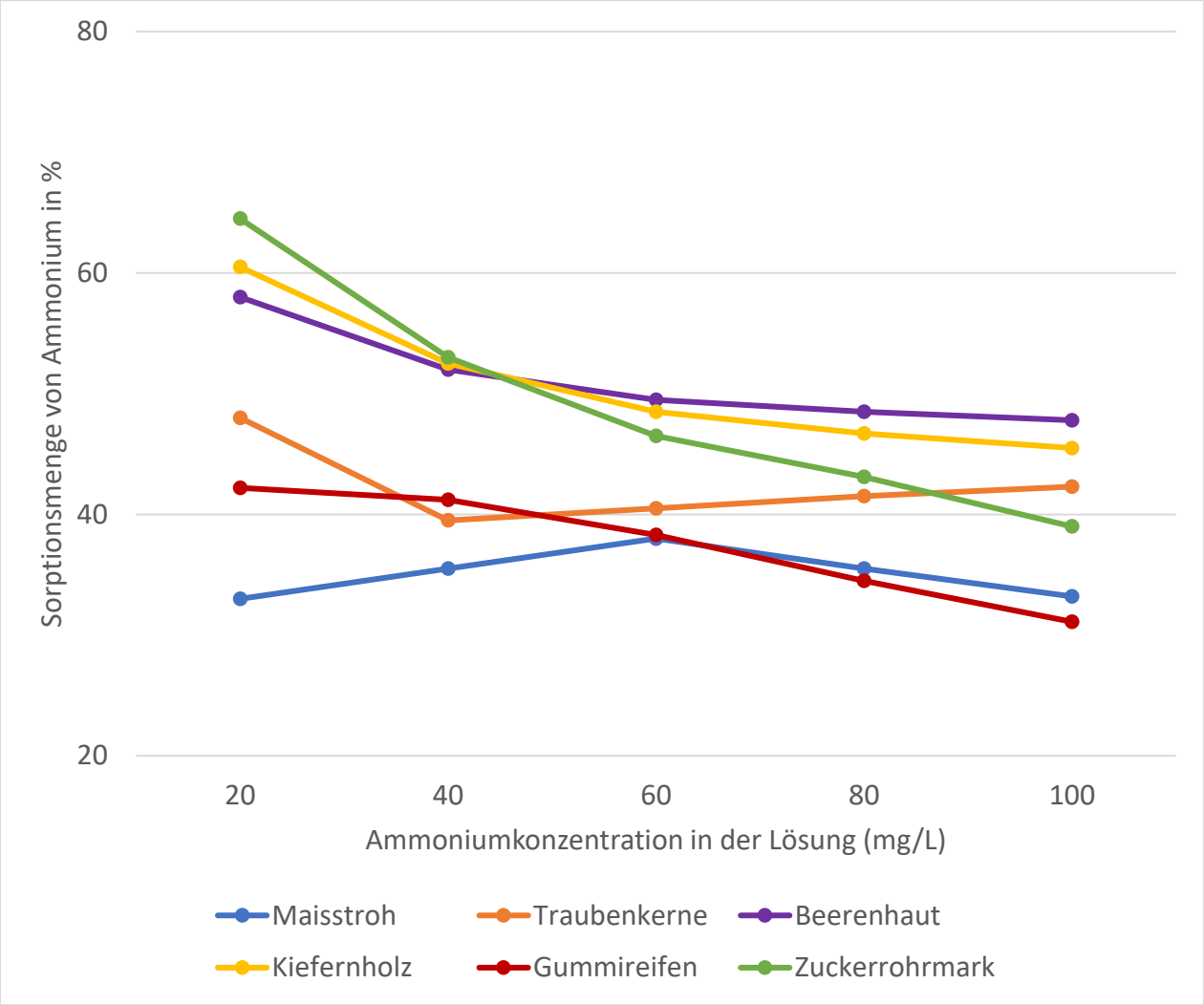

Abbildung 18 Ammoniumsorption (%) in Abhängigkeit der initialen Ammoniumkonzentration (mg/L) der Lösung (verändert nach Aghoghovwia et al. 2020)

Alle sechs untersuchten Biokohlen zeigen ein ähnliches Verhalten, nur die Maisstroh-Biokohle sowie die Biokohle aus Traubenkernen weichen etwas von dieser Tendenz der abnehmenden Ammoniumsorption bei höherer Ammoniumkonzentration in Lösung ab. Bei der Kohle aus Maisstroh erkennt man zuerst einen kleinen Anstieg bei etwa 50 Milligramm Ammonium pro Liter Lösung, um dann wieder ganz leicht zu sinken. Etwas anders hingegen verhält sich die Kohle aus Traubenkernen, sie sinkt zu Beginn stark ab, steigt dann aber bis zur Maximalkonzentration von 100 Milligramm Ammonium pro Liter Lösung leicht an.

Man kann diese Ergebnisse so interpretieren, dass die sechs untersuchten Biokohlen der Studie von Aghoghovwia et al. (2020) bei niedrigen Konzentrationen von Ammonium in Lösung die besten Resultate hinsichtlich der Sorption von Ammonium aus der Lösung zeigten.

Die Autoren schlussfolgerten, dass aufgrund physikalischer Gegebenheiten der Biokohlen die Ammoniumsorption ermöglicht wurde. Die untersuchten Biokohlen zeigten eine hohe NH_4^+-Bindung, was sie aufgrund der langsamen Freisetzung von Ammonium zur Nutzung als Stickstoffdünger prädestiniert(Aghoghovwia et al. 2020).

4.4. Aktivierung von Biokohlen

Biokohlen können nicht nur chemisch angereicht, sondern auch physikalisch aktiviert werden.

Wang et al. (2021) untersuchten in ihrer Studie, wie sich eine physikalische Aktivierung von Biokohle auf die Aufnahmefähigkeit auswirkt. Als Ausgangsmaterial für die Biokohle wurden Erbsensträucher verwendet. Die Biokohle wurde unter sauerstofffreier Atmosphäre in drei Stunden Pyrolyse bei 450, 500 und 650 °C hergestellt.

Die Aktivierung der Kohle erfolgte mittels Ultraschall, die Beschallung erfolgte 30, 60 ,120, 300, 480, 720 und 1440 Minuten lang unter Frequenzen von 45, 80 und 100 Kilohertz. Die Leistung des Ultraschalls lag bei 300 und 700 Watt. Nachdem die Wissenschaftler die idealen Aktivierungsparameter (480 Minuten, 45 Kilohertz, 700 Watt) festgestellt hatten, wurde die Biokohle unter verschiedenen Pyrolysetemperaturen hergestellt. Die Versuche erfolgten mit 0,1 Gramm Zugabe der aktivierten sowie der normalen Biokohle aus Erbsensträucher in einer Ammoniumlösung mit deionisiertem Wasser.

Abbildung 19 zeigt ein Rasterelektronenmikroskop-Bild der in der Studie von Wang et al. (2021) verwendeten Biokohle vor (a) und nach (b) der Aktivierung durch Ultraschall bei einer 2000-fachen Vergrößerung. Optisch sind deutliche Unterschiede zu erkennen, so sieht die aktivierte Biokohle wesentlich strukturierter aus als davor.

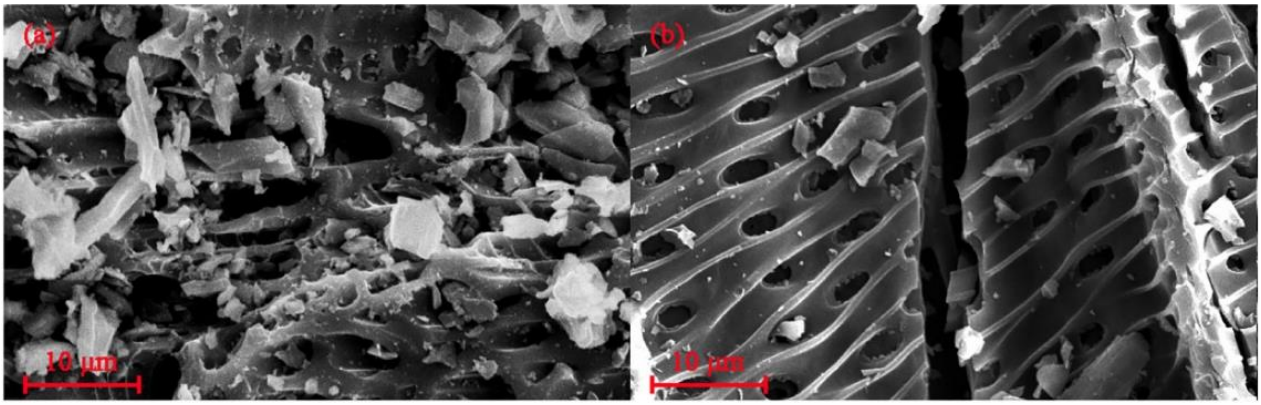

Abbildung 19 REM-Bild der Erbstenstrauch-Biokohle vor (a) und nach (b) der Aktivierung mittels Ultraschall (Wang et al. 2021)

Die Experimente wurden für insgesamt sechs verschiedene Biokohlen durchgeführt, nämlich der nicht aktivierten Biokohle mit Pyrolysetemperaturen von 450, 500 und 650 °C sowie der aktivierten Biokohle bei ebenso 450, 500 und 650 °C. Am besten konnte die aktivierte Kohle bei 500 °C Pyrolysetemperatur Ammonium sorbieren, mit einem Wert von 12,82 Milligramm pro Gramm Lösung bei einer Ammoniumkonzentration von 50 Milligramm pro Liter Lösung. Die sorbierte Menge war bei den drei aktivierten Biokohlen in etwa fünf Mal höher als bei den nicht aktivierten Kohlen.

Abbildung 20 zeigt ein Rasterelektronenmikroskop-Bild der aktivierten Biokohle mit einer Pyrolysetemperatur von 500 °C nach der Sorption von Ammonium in einer 2000-fachen Vergrößerung. Die Poren der Kohle wurden mit Ammonium großteils besetzt.

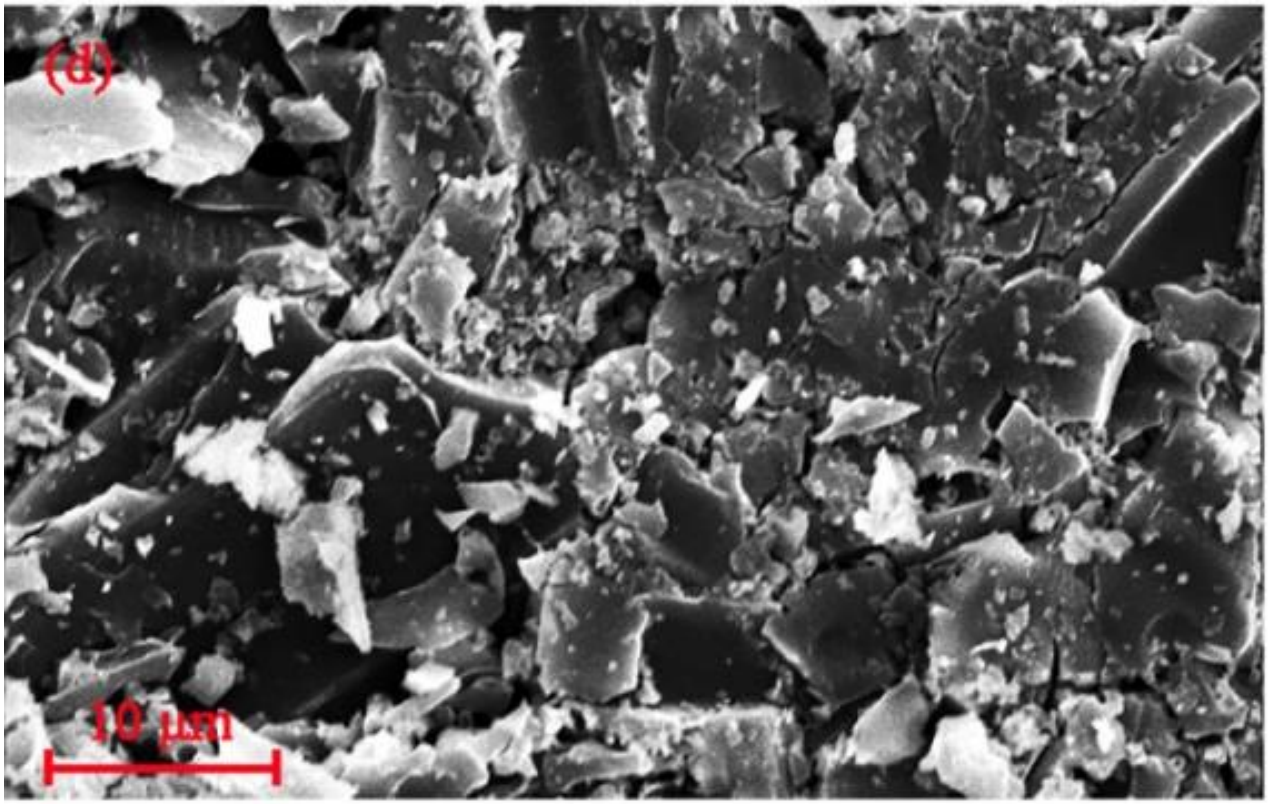

Abbildung 20 REM-Bild der mittels Ultraschall aktivierten Biokohle nach der Sorption von NH_4^+ (Wang et al. 2021)

Laut Wang et al. (2021) spielt der pH-Wert eine zentrale Rolle bei der Ammoniumsorption in wässrigen Medien, was an der Oberfläche der Biokohle liegt. Erklärt wurde die Sorption von Wang et al. (2021) durch einen hohen pH-Wert und der dabei auftretenden elektrostatischen Anziehung, da die Oberfläche der aktivierten Biokohle negativ geladen ist. Wang et al. (2021) hielten fest, dass in einem sauren Milieu die Ammoniumsorption nur langsam steigt, während in einer basischen Umgebung die Sorption von NH_4^+ stark ansteigt. In Medien mit niedrigem pH-Wert lösen sich kristalline Mineralien, diese Kationen, unter anderem K^+, Mg^{2+} und Ca^{2+} konkurrieren mit NH_4^+, was dann eben in einer geringeren Sorption resultiert (Wang et al. 2021).

In Abbildung 21 zeigten Wang et al. (2021) die möglichen Sorptionsmechanismen der aktivierten Biokohle, um Ammonium zu sorbieren. Als dominanten Prozess in dieser Studie führten die Forscher physikalische Sorption an der Oberfläche an. Die anderen Mechanismen sind elektrostatische Adsorption, Intrapartikeldiffusion, Ligandenaustausch, Oberflächen-koordinationskomplexierung und kationische-π-Wechselwirkung, die aber in dieser Studie zur Ammoniumsorption von Biokohlen eine untergeordnete Rolle spielten.

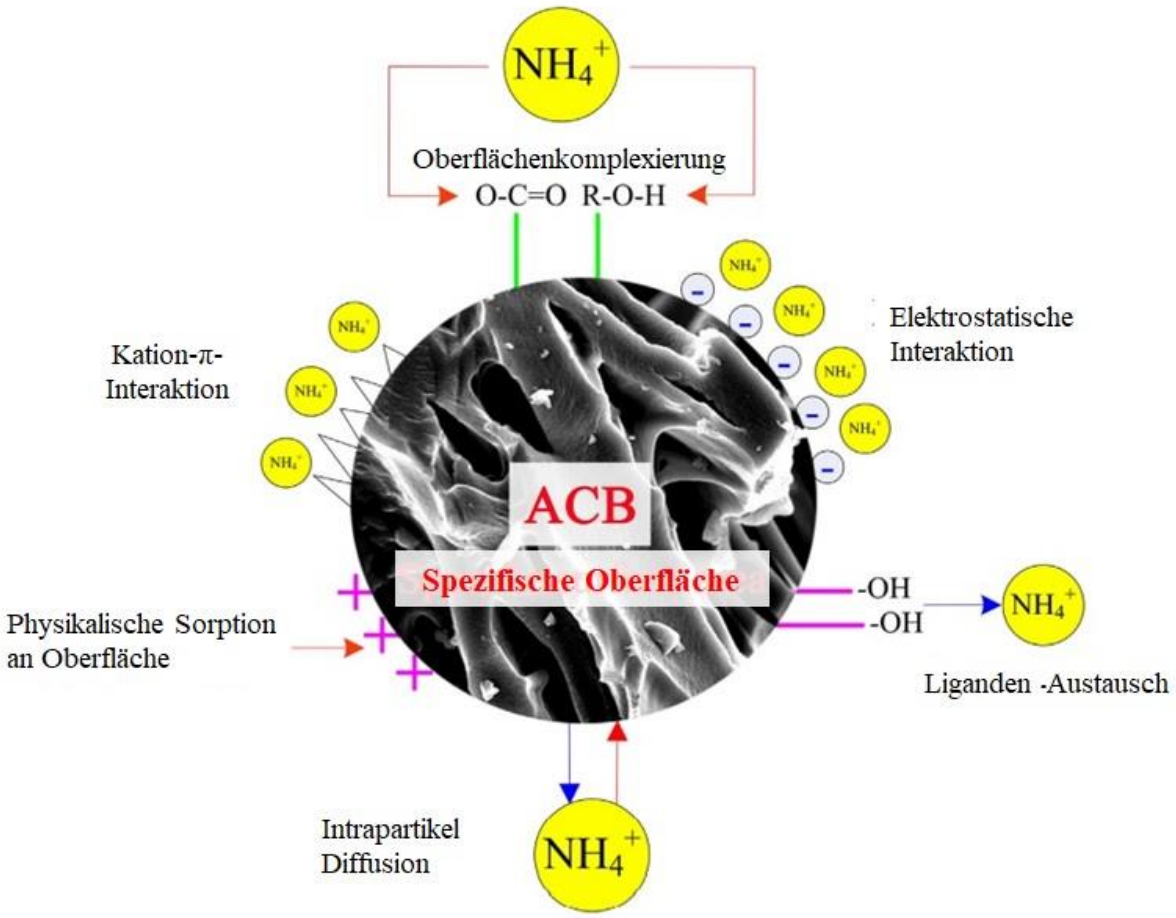

Abbildung 21 Sorptionsmechanismen der aktivierten Biokohle (verändert nach Wang et al. 2021)

Wang et al. (2021) schlussfolgerten, dass die Aktivierung von Biokohlen mittels Beschallung durch Ultraschall im Vergleich zur chemischen Modifikation eine wesentlich kostengünstigere Variante ist, bei einem Preis von 42 Cent (Währung Dollar) pro Kilogramm aktivierter Biokohle. Einen weiteren Vorteil sehen sie darin, dass bei der Herstellung keine zusätzliche Verschmutzung anfällt. Alles in allem ist diese Form der Modifizierung von Biokohle zur effizienten Sorption von Ammonium aus Abwässern eine vielversprechende Möglichkeit (Wang et al. 2021).

5. Schlussfolgerung

Das Thema Biokohle und deren Anwendungsmöglichkeiten ist in den letzten Jahren sehr intensiv erforscht worden. In dieser Arbeit wurde auf die Problematik der Nährstoffverluste durch Ausbringung von Gülle auf landwirtschaftlich genutzte Flächen genau eingegangen. Dazu wurde eine Meta-Analyse durchgeführt, die speziell Sorptionsmengen von Ammonium an Biokohle quantifizierte und zusammenfasste. Die Meta-Analyse machte eine 20,8-prozentige Reduktion von Ammonium über alle Behandlungen hinweg sichtbar, was die Hypothese bestätigte, dass Biokohlen bei Zugabe in Böden den Ammoniumgehalt verringern, und somit als Sorptionsmittel für eine Bindung davon und Etablierung einer Kreislaufwirtschaft günstig ist. Die Mechanismen, mit denen diese Bindung erklärt wurden, sind zum Teil in Abbildung 22 ersichtlich. Aufgrund der alkalischen Natur von Biokohlen spielen funktionale Gruppen wie zum Beispiel Hydroxyl- und Carbonyl- sowie Carboxylgruppen eine wesentliche Rolle im Prozess der Bindung dieser Stickstoffverbindung. Vor allem Böden mit saurem Milieu eignen sich gut, um Ammonium durch Biokohle zu binden, was mit elektrostatischer Anziehung oder Oberflächenkomplexierung erklärt wurde. Andere Bindungsmechanismen, die zum Teil eine untergeordnete Rolle bei der Sorption von Ammonium eine Rolle spielten, sind der Ligandenaustausch, die kationische π-Wechselwirkung sowie die Intrapartikeldiffusion.

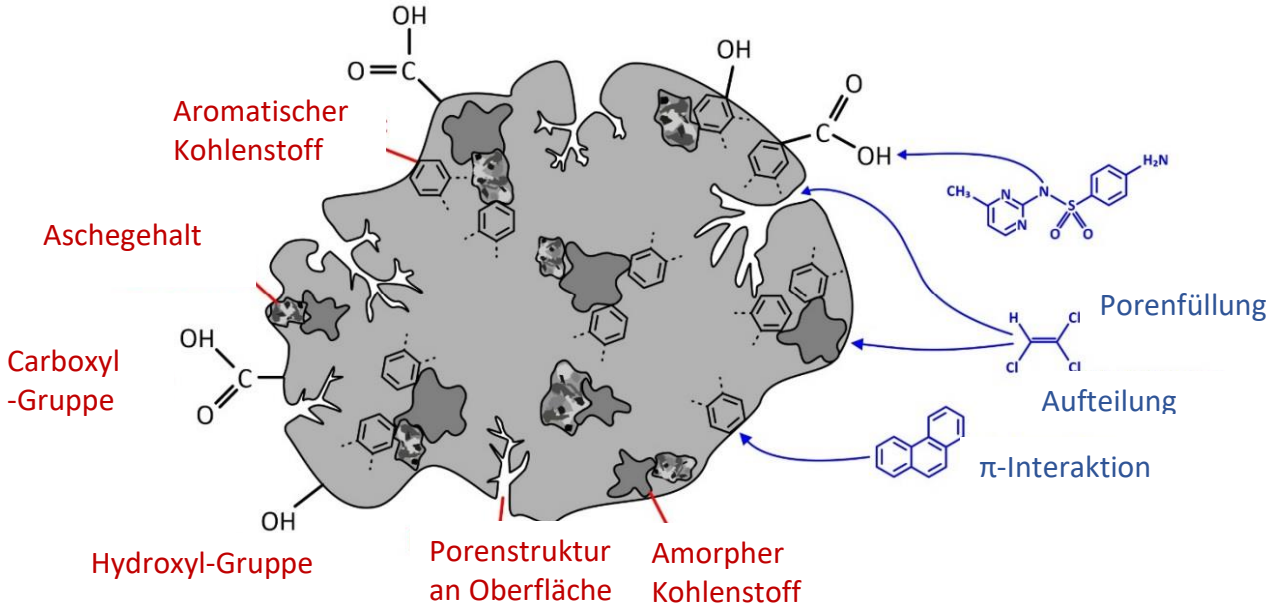

Abbildung 22 schematische Darstellung einiger Biokohlekomponenten und Sorptionsmechanismen (verändert nach Schreiter 2021)

Potenziale in der konkreten Anwendung der Biokohle bei Zugabe in Böden sowie zur Sanierung von Abwässern liegen in der Verbesserung der Effizienz durch Modifizierung. Zum Beispiel können zwei oder mehrere unterschiedliche Biokohlen miteinander vermischt werden, um so gewünschte Effekte zu verstärken, es können auch andere Materialien zur Mischung verwendet

werden, unter anderem Zeolith. Biokohlen können mit diversen Lösungen angereichert werden oder aber durch Ultra-Beschallung aktiviert werden. Die Ergebnisse davon sind deutlich höhere Sorptionsmengen, allerdings entsteht auch ein zusätzlicher Zeit- und Kostenaufwand. Bei der praktischen Anwendung sollte man also immer auch diese Faktoren mitberücksichtigen, um optimale Sorptionsergebnisse unter günstigsten Voraussetzungen zu erzielen. Limitierungen sind Böden mit hohem pH-Wert, Biokohlen aus sehr hohen oder niedrigen Pyrolysetemperaturen, die Anwesenheit anderer Kationen wie Magnesium oder Kalzium. Die Sorptionsmechanismen von Ammonium an Biokohle sind noch nicht gänzlich geklärt, es spielen verschiedene Gegebenheiten wie die Ausgangsmaterial und Beschaffenheit der Biokohle, Medium, Zugabemenge und Verweilzeit eine Rolle, deshalb ist eine weitere Erforschung des Themas notwendig.

Die Studie hat aufgezeigt, wie effizient ein Einsatz von Biokohle in Böden und Gewässer als Sorptionsmittel von Ammonium ist und wo konkrete Potenziale und Limitierungen in diesem Forschungsfeld liegen. Biokohle war und ist ein probates Mittel zur Reduktion von Ammonium in verschiedenartigen Medien und sollte in Zukunft vermehrt eingesetzt werden, um Emissionen zur verringern, Nährstoffverluste auszugleichen und eine Kreislaufwirtschaft zu etablieren. Wenn das Thema Biokohle noch stärker in das Bewusstsein der Menschen gelangt, vor allem durch gezielte Forschung und praktische Anwendung, dann assoziiert man Biokohle eines Tages vielleicht als schwarzes Gold, dazu ist allerdings noch viel Forschungstätigkeit nötig…

6. Literaturverzeichnis

Aghoghvwia, M. P.; Hardie, A. G.; Rozanov, A. B. (2020): Characterisation, adsorption and desorption of ammonium and nitrate of biochar derived from different feedstocks. In: Environmental Technology 43:5, 774-787.

Alaqarbeh, M. (2021): Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. In: RHAZES: Green and Applied Chemistry Vol. 13, 2021, pp. 43-51 ISSN: 2605-6895.

Alvarez, M.L.; Gasco, G.; Palacios, T.; Paz-Ferreiro, J.; Mendez, A. (2020): Fe oxides-biochar composites produced by hydrothermal carbonization and pyrolysis of biomass waste. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 151 (2020).

An, Q.; Li, Z.; Zhou, Y.; Meng, F.; Zhao, B.; Miao, Y.; Deng, S. (2021): Ammonium removal from groundwater using peanut shell based modified biochar: Mechanism analysis and column experiments. In: Journal of Water Process Engineering 43 (2021) 102219.

Aromataris, E.; Pearson, A. (2014): The Systematic Review: An Overview. In: American Journal of Nursing, March 2014, Vol. 114, No. 3.

Bai, X, Li, Z.; Zhang, Y.; Ni, J.; Wang, X.; Zhou, X. (2018): Recovery of Ammonium in Urine by Biochar Derived from Faecal Sludge and its Application as Soil Conditioner. In: Waste Biomass Valor (2018) 9:1619–1628.

Bartz, N. (2022): Archäologie und Graphik. In: https://www.nbgraphik.de/archaeologie/Bodenarten.html, (aufgerufen am 03.03.2022).

Baulig, C.; Knippschild, S.; Krummenauer, F. (2015): Meta-Analyse und Forest Plot – mehrere Studien wissen mehr als eine ... In: Deutscher Ärzte-Verlag | zzi | Z Zahnärztl Impl | 2015; 31 (2).

Bayerisches Landesamt für Umwelt (2018): Ammoniak und Ammonium. In: UmweltWissen – Schadstoffe.

Begum, S. A.; Golam Hyder, A. H. M.; Hicklen, Q.; Crocker, T.; Oni, B. (2021): Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution. In: AQUA – Water Infrastructure, Ecosystems and Society | 70.1 | 2021.

Blum, W. E. H. (2019): Boden und globaler Wandel. Springer Spektrum Verlag.

Brehm, A. (s.a.): Adsorption. Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie.

Chandra, S.; Medha, I.; Bhattacharya, J. (2020): Potassium-iron rice straw biochar composite for sorption of nitrate, phosphate, and ammonium ions in soil for timely and controlled release. In: Science of the Total Environment 712 (2020) 136337.

Chen, W.; Meng, J.; Han, X.; Lan, Y.; Zhang, W. (2019): Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. In: Biochar (2019) 1:75–87 https://doi.org/10.1007/s42773-019-00008-3 (aufgerufen am 19.10.2021).

Chu, L.; Hennayake, H. M. K. D.; Sun, H. (2019): Biochar Effectively Reduces Ammonia Volatilization from Nitrogen-Applied Soils in Tea and Bamboo Plantations. In: Phyton, 2019, vol.88, no.3.

Cochran, W. G. (1954): Some methods for strengthening the common χ2 Tests. In: Biometrics 1954; 10: 417-451.

Cook, D. J.; Sackett, D. L.; Spitzer, W.O. (1995): Methodologic guidelines for systematic reviews of randomized control trials in health care from the Potsdam Consultation on Meta-Analysis. In: J Clin Epidemiol. 1995;48:167–171

Cooper, H.; Hedges, L. V. (1994): The Handbook of Research Synthesis. New York, Russel Sage Foundation.

DeCoster, J. (2004). Meta-analysis Notes. In: http://www.stat-help.com/notes.html, (aufgerufen am 17.05.2022).

Dölling, M. (2019): Kationenaustauschkapazität. In: Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen, http://www.gd.nrw.de/, (aufgerufen am 22.05.2022).

Gogoi, L.; Narzari, R.; Gogoi, N.; Farooq, M.; Kataki, R. (2019): Biochar Production and Application in Forest Soils-A Critical Review. In: Phyton, 2019, vol.88, no.4.

Guder, W.G. (2019): Struvit. In: Gressner, A.M.; Arndt, T. (eds) Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik. Springer Reference Medizin. Springer, Berlin, Heidelberg.

Han, J.; Zhang, F.; Du, LB.; Chen, WF.; Meng, J. (2014): Effects of dietary biochar including vinegar liquid on growth performance and peripheral blood characteristics of piglets. In: Mod J Anim Husb Vet Med 10:17–20.

He, K.; He, G.; Wang, C.; Zhang, H.; Xu, Y.; Wang, S., Kong, Y.; Zhou, G.; Hu, R. (2020): Biochar amendment ameliorates soil properties and promotes Miscanthus growth in a coastal saline-alkali soil. In: Applied Soil Ecology Volume 155, November 2020, 103674.

Hecht, M. (2020): Vor- und Nachteile der Metaanalyse in der Psychologie. In: https://www.researchgate.net/publication/342380683, (aufgerufen am 17.05.2022).

Higgins, J. P. T.; Thompson, S. G.; Deeks, J.J.; Altman, D.G. (2003): Measuring inconsistency in meta-analyses. British Medical Journal 2003; 327: 557-560.

Institute for Advanced Sustainability Studies (2016): Landwirtschaft, Ammoniak und Luftverschmutzung. In: IASS fact sheet 1/2016.

Janu, R. (2020): Charakterisierung der Eigenschaften von Biokohlen als Geosorbentien. Diplomarbeit, Wien, Fachhochschule Campus Wien.

Kamau, S.; Karanja, N.; Ayuke, F.; Lehmann, J. (2019): Short-term influence of biochar and fertilizer-biochar blends on soil nutrients, fauna and maize growth. In: Biology and Fertility of Soils (2019) 55:661–673.

Kim, G.; Kim, Y. M.; Kim, S. U.; Cho, H. U.; Park, J. M. (2021): Magnetic Steel Slag Biochar for Ammonium Nitrogen Removal from Aqueous Solution. In: Energies 2021, 14, 2682.

Knippschild, S.; Baulig, C.; Krummenauer, F. (2015): Heterogenität in Meta-Analysen – kein Vergleich von Äpfeln und Birnen erlaubt … In: Deutscher Ärzte-Verlag | zzi | Z Zahnärztl Impl | 2015; 31 (3).

Korai, P. K.; Sial, T. A.; Hussain, Q.; Jamro, G. M.; Kumbhar, F.; Chandio, F. A. (2018): Washed biochar enhances soil quality, carbon fractions and the performance of ammonium and nitrates in soil. In: Fresenius Environmental Bulletin Volume 27 ± No. 12/2018 pages 8205-8212.

Kornmeier, M. (2007): Wissenschafttheorie und wissenschaftliches Arbeiten – Eine Einführung für Wirtschaftswissenschaftler. In: Heidelberg, Physica-Verlag.

Krummenauer, F.; Al-Nawas, B.; Baulig, C. (2009): Konfidenzintervall und Signifikanztest – zwei Darstellungen einer Aussage. In: Deutscher Ärzte-Verlag | zzi | Z Zahnärztl Impl | 2009; 25 (2).

Liu, Q.; Zhang, Y.; Liu, B.; Amonette, J. E.; Lin, Z.; Liu, G.; Ambus, P.; Xie, Z. (2018): How does biochar influence soil N cycle? A meta-analysis. In: Plant Soil (2018) 426:211–225.

Liu, Z.; Xue, Y.; Gao, F.; Cheng, X.; Yang, K. (2016): Removal of ammonium from aqueous solutions using alkali-modified biochars. In: Chemical Speciation & Bioavailability, 28:1-4, 26-32, DOI:10.1080/09542299.2016.1142833

Masek, O.; Buss, W.; Roy-Poirier, A.; Lowe, W.; Peters, C.; Brownsort, P.; Mignard, D.; Pritchard, C.; Sohi, S. (2018): Consistency of biochar properties over time and production scales: A characterisation of standard materials. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 132 (2018).

Masek, O.; Budarin, V.; Gronnow, M.; Crombie, K.; Brownsort, P.; Fitzpatrick, E.; Hurst, P.; (2012): Microwave and slow pyrolysis biochar—Comparison of physical and functional properties. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 100 (2013).

Meyer, S.; Glaser, B.; Quicker, P. (2011): Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review. In: Environmental Science & Technology, 45, 9473–9483.

Moosbach, D. (2022): https://www.wortbedeutung.info/Titration/, (aufgerufen am 10.03.2022).

Nguyen, T. T. N.; Xu, C.-Y.; Tahmasbian, I.; Che, R.; Xu, Z.; Zhou, X.; Wallace, H. M.; Bai, S. H. (2017): Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis. In: Geoderma 288 (2017) 79-96.

Otieno, A. O.; Home, P. G.; Raude, J. M.; Murunga, S. I.; Ngumba, E.; Ojwang, D. O.; Tuhkanen, T. (2021): Pineapple peel biochar and lateritic soil as adsorbents for recovery of ammonium nitrogen from human urine. In: Journal of Environmental Management Volume 293 (2021) 112794.

Pahlke, H. (2012): Die Dynamik von Wasser in Zeolithen. Dissertation vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Darmstadt.

Qin, Y.; Zhu, X.; Su, Q.; Anumah, A.; Gao, B.; Lyu, W.; Zhou, X.; Xing, Y.; Wang, B. (2020): Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar. In: Environ Geochem Health (2020) 42:1579–1587.

Quicker, P.; Weber, K. (2016): Biokohle. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten. In: Springer Vieweg.

Rohatgi, A. (2021): WebPlotDigitizer. In: https://automeris.io/WebPlotDigitizer, (aufgerufen am 27.02.2022).

Rouga, S. (2016): Boden – Zusammenfassung. In: https://www.studocu.com/de/document/justus-liebig-universitat-giessen/boden-und-landschaftsokologie/boden-zusammenfassung/1719894, (aufgerufen am 03.03.2022).

Schreiter, I. J. (2021): Influence of biochar properties on sorption and remobilization of organic contaminants – Implications for environmental remediation. Dissertation, Darmstadt, Technische Universität Darmstadt.

Schumacher, M.; Schulgen, G. (2008): Methodik klinischer Studien. Methodische Grundlagen der Planung, Durchführung und Auswertung, Dritte, überarbeitete Auflage 2008. In: Springer Verlag.

Sha, Z.; Li, Q.; Lv, T.; Misselbrook, T.; Liu, X. (2019): Response of ammonia volatilization to biochar addition: A meta-analysis. In: Science of the Total Environment 655 (2019) 1387-1396.

Shang, L.; Xu, H.; Huang, S.; Zhang, Y. (2018): Adsorption of Ammonium in Aqueous Solutions by the Modified Biochar and its Application as an Effective N-Fertilizer. In: Water Air Soil Pollut (2018) 229: 320.

Siltecho, S.; Suvannang, N.; Kaiphoem, J.; Medeiros, E.; De Sousa Lima, J. R.; Prakongkep, N.; Gilkes, R.; Hammecker, C. (2021): Characterization of Pterocarpus macrocarpus (pradoo wood) biochar and its effect on the retention properties of sandy soils in Northeast Thailand. In: Soil Use Manage. 2021;00:1–14.

Singh, B. P.; Cowie, A. L.; Chan, K. Y. (2011): Soil Health and Climate Change. In: Soil Biology 29. Springer Verlag.

Soja, G. (s.a.): Biokohle – Potentiale zur Verringerung des Klimawandels. Präsentation, Tulln, AIT Austrian Institute of Technology.

Takeshima, N.; Sozu, T.; Tajika, A.; Ogawa, Y.; Hayasaka, Y.; Furukawa, T. A. (2014): Which is more generalizable, powerful and interpretable in meta-analyses, mean difference or standardized mean difference? In: BMC Medical Research Methodology 2014, 14:30.

Teutscherova, N.; Houska, J.; Navas, M.; Masaguer, A.; Benito, M.; Vazquez, E. (2018): Leaching of ammonium and nitrate from Acrisol and Calcisol amended with holm oak biochar: A column study. In: Geoderma 323 (2018) 136-145.

Tomczyk, A.; Sokolowska, Z.; Boguta, P. (2020): Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. In: Rev Environ Sci Biotechnol (2020) 19:191–215.

Viechtbauer, W. (2010): Conducting meta-analyses in R with the metafor package. In: Journal of 36 (2010).

Vu, N-T.; Do, K-U. (2021): Insights into adsorption of ammonium by biochar derived from low temperature pyrolysis of coffee husk. In: Biomass Conversion and Biorefinery.

Wallace, B. C.; Dahabreh, J. I.; Trikalinos, T. A.; Lau, J.; Trow, P.; Schmid, C. H. (2012): Closing the Gap between Methodologists and End-Users: R as a Computational Back-End. In: Journal of Statistical Software 49 (2012): 5.

Wang, T.; Li, G.; Yang, K.; Zhang, X.; Wang, K.; Cai, J.; Zheng, J. (2021): Enhanced ammonium removal on biochar from a new forestry waste by ultrasonic activation: Characteristics, mechanisms and evaluation. In: Science of the Total Environment 778 (2021) 146295.

Wang, Y.; Song, X.; Xu, Z.; Cao, X.; Song, J.; Huang, W.; Ge, X.; Wang, H. (2021): Adsorption of Nitrate and Ammonium from Water Simultaneously Using Composite Adsorbents Constructed with Functionalized Biochar and Modified Zeolite. In: Water Air Soil Pollut (2021) 232: 198.

Wytrzens, H. K.; Schauppenlehner-Kloyber, E.; Sieghardt, M.; Gratzer, G. (2014): Wissenschaftliches Arbeiten – Eine Einführung. In: facultas.wuv Universitätsverlag Wien.

Xiao, Z.; Rasmann, S.; Yue, L.; Lian, F.; Zou, H.; Wang, Z. (2019): The effect of biochar amendment on N-cycling genes in soils: A metaanalysis. In: Science of the Total Environment 696 (2019) 133984.

Xu, K.; Lin, F.; Dou, X.; Zheng, M.; Tan, W.; Wang, C. (2018): Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides. In: Journal of Cleaner Production 187 (2018) 205-214.

Yin, Q.; Liu, M.; Ren, H. (2019): Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water. In: Journal of Environmental Management 249 (2019) 109410.

Zhu, Y.; Ma, J.; Chen, F.; Yu, R.; Hu, G.; Zhang, S. (2020): Remediation of Soil Polluted with Cd in a Postmining Area Using Thiourea-Modified Biochar. In: International Journal of Environmental Research and Public Health 2020, 17, 7654.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Nährstoffüberschüsse durch Einsatz von Gülle der Viehwirtschaft können mit Biokohle reduziert werden (Foto von Johannes Peck) 6

Abbildung 2 Adsorptionsmechanismus (Brehm s.a.) 8

Abbildung 3 Schematische Darstellung zur Kreislaufwirtschaft von Biokohle 11

Abbildung 4 Erhöhung der statistischen Präzision mithilfe einer Meta-Analyse (Hecht 2020) 13

Abbildung 5 Grafische Veranschaulichung der Ergebnisse der Meta-Analyse (in %) 21

Abbildung 6 REM-Bild einer Biokohle aus Ananasschalen (Otieno et al. 2021) 24

Abbildung 7 Forest Plot zur Veranschaulichung der Ammoniumsorption durch Zugabe von Biokohle (1-3%) 25

Abbildung 8 Forest Plot zur Veranschaulichung der Ammoniumsorption durch Zugabe von Biokohle (4-8%) 27

Abbildung 9 Forest Plot zur Veranschaulichung der Ammoniumsorption durch Zugabe von Biokohle (1-8%) 28

Abbildung 10 Granulat aus Walnusschalen und daraus hergestellte Biokohle (Foto: Janu 2020) 29

Abbildung 11 REM-Bild der modifizierten Erdnussschalen-Biokohle vor der Adsorption (An et al. 2021) 31

Abbildung 12 REM-Bild der modifizierten Erdnussschalen-Biokohle nach der Adsorption (An et al. 2021) 31

Abbildung 13 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Stahlschlacken-Biokohle (a) und der Biokohle aus Kiefernsägemehl (b) (Kim et al. 2021) 32

Abbildung 14 REM-Aufnahme der magnesiumangereicherten Biokohle (Xu et al. 2018) 34

Abbildung 15 Rasterelektronenmikroskop der Bambusbiokohle (links) sowie der ball milled Bambusbiokohle (rechts)(Qin et al. 2020) 35

Abbildung 16 Adsorptionsmenge an Ammonium Qe in Abhängigkeit der Konzentration C0 (verändert nach Wang et al. 2021) 42

Abbildung 17 Ammoniumsorption (mg/g) auf der y-Achse in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration (mg/L) auf der x-Achse in der Lösung (verändert nach Aghoghovwia et al. 2020) 45

Abbildung 18 Ammoniumsorption (%) in Abhängigkeit der initialen Ammoniumkonzentration (mg/L) der Lösung (verändert nach Aghoghovwia et al. 2020) 46

Abbildung 19 REM-Bild der Erbstenstrauch-Biokohle vor (a) und nach (b) der Aktivierung mittels Ultraschall (Wang et al. 2021) 48

Abbildung 20 REM-Bild der mittels Ultraschall aktivierten Biokohle nach der Sorption von NH_4^+ (Wang et al. 2021) 49

Abbildung 21 Sorptionsmechanismen der aktivierten Biokohle (verändert nach Wang et al. 2021) 50

Abbildung 22 schematische Darstellung einiger Biokohlekomponenten und Sorptionsmechanismen (verändert nach Schreiter 2021) 51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Mögliche Effekte durch Biokohle Zugabe in Böden (verändert nach Singh et al. 2011)..5

Tabelle 2 Herstellungsprozesse von Biokohle (verändert nach Gogoi et al. 2019, Meyer et al. 2011) 7

Tabelle 3 Ergebnis der Meta-Analyse für 1-3 Prozent Zugabe von Biokohle.....17

Tabelle 4 Ergebnis der Meta-Analyse für 4-8 Prozent Zugabe von Biokohle.....19

Tabelle 5 Ergebnis der Meta-Analyse der Gesamtgruppe 20

Tabelle 6 Bodeneigenschaften der Bodenprobe von Korai et al. (2018), verändert.....22

Tabelle 7 Bodeneigenschaften der Bodenprobe von Zhu et al. (2020), verändert 23

Tabelle 8 Parameter über Bodenbeschaffenheit (verändert nach Teutscherova et al. 2018).....26

Tabelle 9 Ammoniumsorption verschiedener Biokohlen (verändert nach Yin et al. 2019) 30

Tabelle 10 Einige Sorptionsmengen (Ammonium) von Artikeln, die in dieser Studie näher behandelt wurden 37

Tabelle 11 Auswirkung des Ausgangsmaterials der Biokohle auf die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden (verändert nach Nguyen et al. 2017) 38

Tabelle 12 Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf die Verfügbarkeit von Ammonium im Boden (verändert nach Nguyen et al. 2017) 39

Tabelle 13 Vergleich der Ammoniumreduktion von verschiedenen Meta-Analysen.....40

Anhang

Die Gewichtung der einzelnen Studien in den Gruppen aus der Meta-Analyse soll hier auch noch aufgezeigt werden, beginnend mit Gruppe 1-3 Prozent:

Analysis selections summary

Analysis: Meta-Analysis
Metric: Hedges' d
Data Type: Means and Stand. Devs

Data Location:
control mean: Control-mean
control sample size: Control-N
control std dev: control-s.d.
experimental mean: 1%-3%-mean
experimental sample size: 1%-3%-N
experimental std dev: 1%-3%-s.d.
effect size: d 1-3
variance: Var d 1-3

Chosen Method: Continuous Fixed-Effect Inverse Variance

Gewichtung

Studiennamen	Gewichtung
Teutscherova et al. 2018:	10.523%
Teutscherova et al. 2018-2:	21.078%
Teutscherova et al. 2018-3:	10.687%
Teutscherova et al. 2018-4:	25.864%
Chandra et al. 2020:	5.414%
Chandra et al. 2020-2:	4.625%
Chandra et al. 2020-3:	1.809%
Chandra et al. 2020-4:	1.085%
He et al. 2020:	6.303%
He et al. 2020-2:	7.945%
Zhu et al. 2020:	2.110%
Zhu et al. 2020-2:	2.556%

Die Gewichtung der Gruppe 4-8 Prozent belief sich auf:

Analysis selections summary

Analysis: Meta-Analysis
Metric: Hedges' d
Data Type: Means and Stand. Devs

Data Location
control mean: Control-mean
control sample size: Control-N
control std dev: control-s.d.
experimental mean: 4-8%-mean
experimental sample size: 4-8%-N
experimental std dev: 4-8%-s.d.
effect size: d 4-8
variance: Var d 4-8

Chosen Method: Continuous Fixed-Effect Inverse Variance

Gewichtung

Studiennamen	Gewichtung
Korai et al. 2018:	26.357%
Korai et al. 2018-2:	7.145%
Korai et al. 2018-3:	17.214%
Korai et al. 2018-4:	16.459%
Zhu et al. 2020:	11.859%
Zhu et al. 2020-2:	20.966%

Als letzte Ausgabe die Gesamtgruppe mit den Gewichtungen:

Analysis selections summary

Analysis: Meta-Analysis
Metric: Hedges' d
Data Type: Means and Stand. Devs

Data Location:
control mean: Control-mean
control sample size: Control-N
control std dev: control-s.d.
experimental mean: 1%-8%-mean
experimental sample size: 1%-8%-N
experimental std dev: 1%-8%-s.d.
effect size: d
variance: Var(d)

Chosen Method: Continuous Fixed-Effect Inverse Variance

Gewichtung

Studiennamen	Gewichtung
Teutscherova et al. 2018:	5.309%
Teutscherova et al. 2018-2:	10.635%
Teutscherova et al. 2018-3:	5.392%
Teutscherova et al. 2018-4:	13.049%
Chandra et al. 2020:	2.732%
Chandra et al. 2020-2:	2.333%
Chandra et al. 2020-3:	0.913%
Chandra et al. 2020-4:	0.547%
He et al. 2020:	3.180%
He et al. 2020-2:	4.009%
Korai et al. 2018:	13.048%
Korai et al. 2018-2:	3.530%
Korai et al. 2018-3:	8.608%
Korai et al. 2018-4:	8.113%
Zhu et al. 2020:	1.065%
Zhu et al. 2020-2:	1.290%
Zhu et al. 2020-3:	5.870%
Zhu et al. 2020-4:	10.377%