

Universität für Bodenkultur
Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt
Institut für Abfallwirtschaft



Einfluss von Holzkohle auf das juvenile Pflanzenwachstum

Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieurin

eingereicht von
Margarethe Staudner
431 / 0340773

Wien, April 2012

Die Auswertung und Interpretation der Thermoanalyse sowie der Infrarot-Spektroskopie erfolgte mit Unterstützung von Ena Smidt, durch das statistische Dickicht wurde ich von Johannes Tintner begleitet und Reinhold Ottner frischte im Labor mein chemisches Wissen auf. Ich bedanke mich bei ihnen für die engagierte Betreuung, die diese Arbeit zustande kommen hat lassen.

Zusammenfassung

Bodendegradation und Klimawandel sind zwei der größten Herausforderungen unserer heutigen Zeit. Das Einbringen von Biokohle (pyrolysiertes Biomasse) in den Boden verspricht einen Lösungsansatz für beide Probleme, da Biokohle sowohl zur Bodenverbesserung als auch zur Kohlenstoff-Sequestrierung verwendet werden könnte. Obwohl die Entdeckung der sehr fruchtbaren und kohlenstoffreichen anthropogenen Terra Preta-Böden im Amazonas Gebiet diese Annahme stützt, gibt es bis dato kaum wissenschaftliche Beweise dafür. Auch über die Entstehungsmechanismen dieser Böden sowie die Gründe für ihre hohe Fruchtbarkeit und Stabilität ist wenig bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Teilaspekt dieser Thematik näher untersucht: Der Einfluss von Biokohle aus dem Ausgangsmaterial Holz (Holzkohle) auf das juvenile Pflanzenwachstum von Alexandrinerklee (*Trifolium alexandrinum*). Zu diesem Zweck wurde ein Wachstumstest mit zwei Arten von Holzkohle durchgeführt, wobei eine aus einer historischen Köhlerstätte aus der frühen Neuzeit stammte, die andere von einem Köhler der heute noch Holzkohle in traditioneller Produktionsweise herstellt.

Der Einfluss der Holzkohle auf das Pflanzenwachstum, die Biomasseproduktion und ausgewählte Bodenparameter wurde mittels Regressionsanalyse und Varianzanalyse bestimmt. Parallel dazu wurden der Nährstoffrückhalt durch die Holzkohle untersucht und das Material mittels Infrarot-Spektroskopie und Thermoanalyse charakterisiert.

Für das mit dem höchsten Prozentsatz an neuzeitlicher Holzkohle versetzte Bodensubstrat wurde eine signifikante Abnahme der Biomasse festgestellt, alle anderen Beigabemengen sowie die rezente Holzkohle zeigten keinen Einfluss. Ein Nährstoffrückhalt wurde nur bei neuzeitlicher Holzkohle beobachtet. Alterungsbedingte Unterschiede zwischen rezenter und neuzeitlicher Holzkohle wurden durch Infrarot-Spektroskopie und Thermoanalyse aufgezeigt.

Abstract

Land degradation and climate change are two of the major global challenges facing the world today. By applying biochar (char derived from biomass pyrolysis) to the soil these problems might be tackled all at once. Biochar could be used as a soil amendment to increase soil productivity as well as for carbon sequestration.

Although the finding of very fertile and carbon-rich anthropogenic Terra Preta-soils in the Amazonian region seems to support these assumptions, scientific evidence is scarce. Also, the mechanisms of the formation of these Terra Preta-soils and the reasons for their fertility and stability are poorly understood.

In this master's thesis one aspect of this topic was studied in detail: The influence of biochar derived from wood (charcoal) on the juvenile development of berseem clover (*Trifolium alexandrinum*). For this purpose a planting test with two kinds of charcoal, one produced recently by a traditional charcoal burner, one found in a charcoal kiln dating from the early Modern Age as soil amendments were conducted.

The effect of the charcoal addition on plant development and biomass as well as on soil properties and nutrient retention was evaluated using regression analysis and analysis of variances. In addition the charcoal-amended soils were characterized using infrared-spectroscopy and thermal analysis.

A significant decline in biomass production could be observed for the soil containing the highest percentage of early modern age charcoal. No significant influence of the charcoal was found for all other percentages as well as for all percentages of the recently produced charcoal. Nutrients were retained in soil amended with early Modern Age charcoal whereas no nutrient retention was observed for recent charcoal. Differences in characteristics between recent and early Modern Age charcoal due to weathering were shown by infrared-spectroscopy and thermal analysis.

Abkürzungsverzeichnis

ATR	...	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflectance)
BC	...	Black Carbon
DSC	...	Differential Scanning-Calorimetry
FM	...	Feuchtmasse
FT	...	Fourier Transformation
GV	...	Glühverlust
IR	...	Infrarot
NK	...	Neuzeitliche Holzkohle
RK	...	Rezente Holzkohle
STA	...	Simultane Thermoanalyse (Simultaneous Thermal Analysis)
TG	...	Thermogravimetrie
TGA	...	Thermogravimetrische Analyse
VG	...	Volumengewicht
WK	...	Wasserkapazität

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Abstract.....	II
Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Biochar – Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Definition.....	3
2.2 Black Carbon: Stand des Wissens.....	4
2.2.1 Charakterisierung von Black Carbon.....	5
2.2.2 Bestimmung der stabilen Kohlenstofffraktion im Boden.....	8
2.2.3 Black Carbon als Kohlenstoffspeicher.....	11
2.2.4 Nährstoffrückhalt.....	14
2.2.5 Einfluss von Black Carbon auf das Pflanzenwachstum	19
2.3 Holzkohleproduktion.....	21
2.3.1 Ausgangsmaterialien	22
2.3.2 Herstellungsverfahren.....	22
2.3.2.1 <i>Interne Wärmequelle</i>	22
2.3.2.2 <i>Externe Wärmequelle</i>	22
2.3.2.3 <i>Spülgasverfahren</i>	23
2.3.3 Traditionelle Kohleproduktion in Meilern	23
3 Material und Methodik.....	26
3.1 Material	26
3.1.1 Bodensubstrat.....	26
3.1.2 Kohle.....	26
3.1.2.1 <i>Neuzeitliche Holzkohle</i>	27
3.1.2.2 <i>Rezente Holzkohle</i>	28
3.1.3 Pflanze.....	28
3.2 Pflanzversuch	29
3.2.1 Versuchsplanung.....	29
3.2.1.1 <i>Hypothesenprüfung</i>	29
3.2.1.2 <i>Statistische Versuchsplanung</i>	29
3.2.2 Versuchsdurchführung	30
3.2.2.1 <i>Modifikationen</i>	30
3.2.2.2 <i>Versuchsaufbau</i>	30
3.2.2.3 <i>Aufstellungsplan</i>	32
3.2.3 Zeitplan	34
3.3 Ermittelte Parameter	35
3.3.1 Pflanzenparameter	35
3.3.1.1 <i>Biomasse / Feuchtmasse</i>	35
3.3.1.2 <i>Individuenzahl</i>	35
3.3.1.3 <i>Wuchshöhe</i>	35
3.3.1.4 <i>Deckungsgrad</i>	35
3.3.1.5 <i>Gießmenge</i>	36
3.3.2 Bodenparameter der Substratmischungen.....	36
3.3.2.1 <i>Volumengewicht bzw. Feuchtdichte</i>	36
3.3.2.2 <i>Wasserkapazität</i>	36
3.3.2.3 <i>Glühverlust</i>	37
3.3.2.4 <i>Stickstoff- und Phosphor-Rückhalt</i>	37
3.3.2.5 <i>pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit</i>	38

3.3.3	Charakterisierung der Holzkohle und der Holzkohle-Mischungen	38
3.3.3.1	<i>Thermoanalyse</i>	38
3.3.3.2	<i>Infrarotspektroskopie</i>	39
3.4	Auswertemethoden	40
3.4.1	Regressionsanalyse	40
3.4.2	Varianzanalyse	41
4	Ergebnisse	44
4.1	Parameterwahl Pflanzversuch	44
4.2	Auswertung der Versuchsparameter	45
4.2.1	Einfluss des Standortes	45
4.2.2	Einfluss der Gießmenge	46
4.3	Auswertung der Bodenparameter	47
4.3.1	Multivariate Varianzanalyse für Wasserkapazität und Glühverlust	47
4.3.1.1	<i>Multivariate Varianzanalyse über alle Werte</i>	47
4.3.1.2	<i>Versuchsreihe RK</i>	49
4.3.1.3	<i>Versuchsreihe NK</i>	51
4.3.2	Einfache Varianzanalyse Volumengewicht	52
4.3.2.1	<i>Einfache Varianzanalyse über alle Werte</i>	53
4.3.2.2	<i>Versuchsreihe RK</i>	53
4.3.2.3	<i>Versuchsreihe NK</i>	54
4.3.2.4	<i>Korngröße „grob“</i>	55
4.3.2.5	<i>Korngröße „fein“</i>	56
4.3.3	Zusätzliche Untersuchungen zu Wasserkapazität und Volumengewicht	56
4.4	Auswertung des Pflanzversuchs	57
4.4.1	Unterschiede zwischen den Versuchsreihen	57
4.4.2	Dreifache Varianzanalyse über alle Werte	58
4.4.3	Varianzanalyse getrennt nach Versuchsreihen	59
4.4.3.1	<i>Versuchsreihe RK</i>	59
4.4.3.2	<i>Versuchsreihe NK</i>	60
4.4.4	Varianzanalyse getrennt nach Korngröße	60
4.4.4.1	<i>Korngröße „grob“</i>	61
4.4.4.2	<i>Korngröße „fein“</i>	61
4.5	Zusammenhang Bodenparameter / Pflanzenparameter	62
4.5.1	Versuchsreihe RK	62
4.5.2	Versuchsreihe NK	65
4.5.2.1	<i>Zusammenfassung lineare Regression Feuchtmasse / Bodenparameter</i>	68
4.6	Zusammenfassung der statistischen Auswertungen	69
4.7	Auswertung des Nährstoffrückhaltes	70
4.8	pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit	72
4.9	Auswertung des IR-Spektren	73
4.10	Auswertung der Thermoanalyse	74
5	Diskussion und Ausblick	78
6	Zusammenfassung	82
7	Verzeichnisse	84
7.1	Literaturverzeichnis	84
7.2	Abbildungsverzeichnis	90
7.3	Tabellenverzeichnis	92
8	Anhang	96

1 Einleitung

In den letzten Jahren ist das Forschungsinteresse an „Biokohle“ d.h. dem festen Pyrolyserückstand von Biomasse, sprunghaft angestiegen. Sie wird teilweise geradezu als Wundermittel gegen Klimawandel und Bodendegradation bei gleichzeitiger Nutzung zur Energieproduktion sowie zur Abfallvermeidung gepriesen.

Hintergrund all dieser Überlegungen ist die Entdeckung von sehr dunklen, fruchtbaren Böden im Amazonasgebiet, deren Alter auf bis zu 10.000 Jahre geschätzt wird. Aufgrund ihrer dunklen Farbe, mit der sie sich deutlich vom umgebenden hellen, wenig fruchtbaren Tropenboden abheben, werden sie als Terra Preta (Schwarze Erde) bezeichnet (PRESTON UND SCHMIDT, 2006). Als Grund für ihre dunkle Farbe konnte unvollständig verbranntes organisches Material, das auch als Black Carbon bezeichnet wird, identifiziert werden. Ihre hohe Fruchtbarkeit gibt jedoch bis heute zahlreiche Rätsel auf. Besonders interessant an den Terra Preta-Böden ist, dass ihre stark vom Umgebungsboden abweichenden Eigenschaften eindeutig auf den anthropogenen Einfluss der ursprünglich in diesem Gebiet lebenden indigenen Bevölkerung zurückzuführen sind (GLASER ET AL., 2001). Terra Preta-Böden weisen dieselbe Mineralogie wie der Umgebungsboden auf, doch in den verschiedenen Bodenhorizonten finden sich Reste von organischem Abfall und Fäkalien, Tonscherben sowie unvollständig verbranntes organisches Material, das auf Feuerstellen hinweist, wieder (GLASER ET AL., 2001). Doch Black Carbon ist nicht nur in Böden im Amazonasgebiet nachzuweisen, sondern auch in unseren Breiten. Quellen dafür sind von Waldbränden hinterlassenes pyrogenes organisches Material oder auch Überreste ehemaliger Köhlereistätten, die für die Holzkohleproduktion zur Metallherstellung früher von großer Bedeutung waren. Auch die dunkle Farbe von Tschernosemen wird inzwischen mit darin enthaltener, unvollständig verbrannter Organik in Verbindung gebracht (PRESTON UND SCHMIDT, 2006).

Vor dem Hintergrund zunehmender Bodendegradation durch intensive landwirtschaftliche Nutzung hat die potentiell bodenverbessernde Wirkung von Black Carbon besondere Bedeutung erlangt und wird intensiv erforscht – aber auch zur Geschäftsmache genutzt, was die zahlreichen im Handel unter dem Namen „Terra Preta“ erhältlichen Substrate beweisen, die wahre Wunder für den eigenen Garten versprechen, jedoch äußerst unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, wie in einer unveröffentlichten Arbeit am Institut für Abfallwirtschaft gezeigt wurde. Da moderne Technologien durch die Pyrolyse von Holz und zahlreichen anderen organischen Materialien Energie erzeugen können, spielen dabei auch abfallwirtschaftliche und energietechnische Aspekte eine Rolle. Ebenso wird aufgrund der vielfach beobachteten hohen Stabilität die Möglichkeit der Kohlenstoffspeicherung durch das Einbringen von Black Carbon in den Boden überlegt.

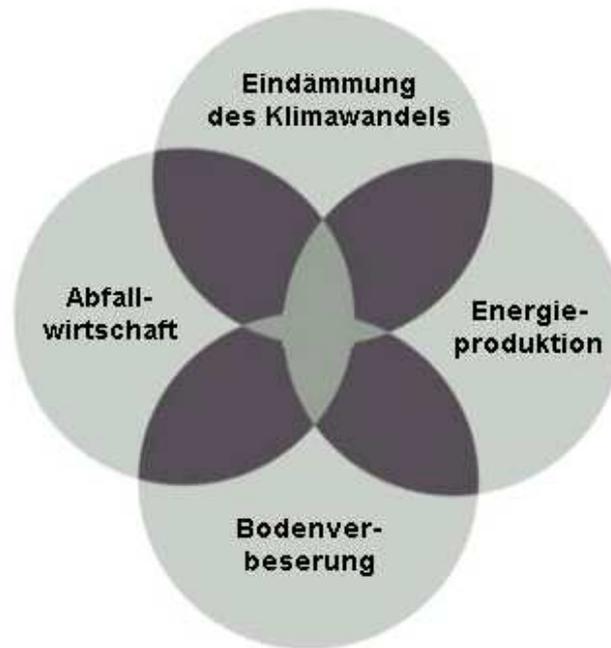


Abbildung 1.1: Wirkungskreis von Biokohle (LEHMANN UND JOSEPH, 2009)

Ziel dieser Arbeit ist die Auseinandersetzung mit einem Teilaspekt der Thematik. Untersucht wird der Einfluss von rezenter sowie neuzeitlicher (gealterter) Holzkohle auf das juvenile Pflanzenwachstum.

Ausgangsmaterial für die durchgeführten Untersuchungen waren zwei, nach traditioneller Köhlerart (siehe Kapitel 2.3.3) hergestellte Holzkohlen, wovon eine von einem aktiven Köhlereibetrieb, die andere von einer archäologischen Fundstätte aus der frühen Neuzeit stammt. Nach traditioneller Art hergestellte Holzkohle unterscheidet sich in ihren Eigenschaften deutlich von handelsüblicher Holzkohle. Diese fällt meistens als Nebenprodukt bei der Herstellung von Pyrolysegas und der Vergasung von Biomasse zur Herstellung von Chemikalien wie Methanol, Ammoniak oder Harnstoff (SOHI ET AL., 2009) an. Bei der traditionellen Kohleherstellung bleibt hingegen durch die Verkohlung ganzer Stämme die Struktur des Holzes sowie dessen Kapillarität erhalten. Holzkohle ist nicht mit fossiler Kohle (Braun- oder Steinkohle) zu verwechseln, die über Millionen von Jahren aus abgestorbenen Pflanzen, die bei Luftabschluss hohem Druck und hohen Temperaturen ausgesetzt waren, entstand.

In dieser Arbeit wurde die Annahme, dass das juvenile Pflanzenwachstum durch den Einfluss von Holzkohle positiv oder negativ beeinflusst wird mittels eines Wachstumstests untersucht. Für rezente Holzkohle konnte dabei kein Einfluss festgestellt werden, die neuzeitliche Holzkohle wirkte sich hingegen negativ auf das Pflanzenwachstum aus.

2 Biochar – Theoretischer Hintergrund

2.1 Definition

In der Literatur sind zahlreiche Bezeichnungen für die durch einen Pyrolyseprozess hergestellte Kohle gebräuchlich. Die häufigsten werden in diesem Abschnitt erklärt. Ergänzend zur deutschen Bezeichnung wird jeweils die übliche englische Bezeichnung angegeben, in einigen Fällen wird nur die englische Bezeichnung angeführt, da auch im Deutschen der englische Begriff verwendet wird.

- *Kohle (engl. char, coal)*

Der Begriff Kohle ist der Überbegriff für den festen Pyrolyserückstand von organischem Material (SOHI ET AL., 2009) sowie für fossile Kohle. Auch pyrolysierte Rückstandsprodukte von Waldfeuern werden oft mit diesem Begriff bezeichnet (LEHMANN UND JOSEPH, 2009).

- *Holzkohle (engl. charcoal)*

Die Bezeichnung Holzkohle wird im allgemeinen Sprachgebrauch für pyrolysiertes Holz verwendet. Teilweise wird der Begriff aber auch alternativ zum Begriff Biochar (siehe unten) für den festen Rückstand bei der Pyrolyse von Biomasse verwendet (SOHI ET AL., 2009). Holzkohle wird hauptsächlich als Brennmaterial für Kochstellen (v.a. in Entwicklungsländern) sowie zum Grillen verwendet.

- *Aktivkohle (engl. activated carbon)*

Aktivkohle ist ein sehr feines Pyrolyseprodukt, das durch Behandlung mit Dampf oder Chemikalien aktiviert wird, wodurch die Oberfläche vergrößert und die Porosität erhöht wird (LEHMANN UND JOSEPH, 2009). Es wird hauptsächlich in der (Ab-)Wasserbehandlung oder Abgasreinigung angewandt.

- *Biokohle (engl. Biochar)*

Biokohle wird von LEHMANN UND JOSEPH (2009) als Begriff für pyrolysiertes organisches Material verwendet, das mit dem Zweck der Bodenverbesserung produziert wird. SOHI ET AL. (2009) definieren Biokohle als feinkörnige, poröse Substanz, die aus der Verbrennung von Biomasse unter sauerstofflimitierten Bedingungen hergestellt wird. Nach PEACOCKE UND JOSEPH (S.A.) wird Biokohle nicht zur energetischen Nutzung produziert.

- *Black Carbon (BC) / Black C /
Pyrogener Kohlenstoff (engl. pyrogenic C [PyC]) /
Pyrogene organische Substanz (engl. pyrogenic organic matter [PyOM])*

Diese Begriffe sind Überbegriffe für alle kohlenstoffreichen Rückstände, die durch Verbrennungsprozesse oder Hitzeeinwirkung entstanden sind. Nach (LEHMANN UND JOSEPH, 2009) inkludiert Black C alle festen Rückstände sowie den Ruß. PRESTON UND SCHMIDT (2006) definieren pyrogenen Kohlenstoff als verkohlten festen Rückstand, der sich aus visuell erkennbarer Holzkohle sowie einer Black Carbon-Fraktion zusammensetzt. Black Carbon wird dabei als jene Fraktion definiert, die gegenüber der Oxidation im Labor resistent ist. SCHMIDT UND NOACK (2000), PRESTON UND SCHMIDT (2006) und MASIELLO (2004) beschreiben Black Carbon bzw., pyrogenen Kohlenstoff als Kontinuum, das von teilweise verkohltem Material über Kohle bis hin zu Ruß und Graphit reicht.

In dieser Arbeit wird der Begriff Holzkohle für pyrolisiertes Holz verwendet, Biokohle als Überbegriff für pyrolisierte Biomasse und als allgemeiner Begriff für pyrolytisches Material im Boden wird der Begriff Black Carbon verwendet.

2.2 Black Carbon: Stand des Wissens

Das Interesse an Black Carbon (BC) hat seinen Ursprung in der Entdeckung der fruchtbaren, durch anthropogenen Einfluss entstandenen Terra Preta Böden. Neben dem reinen Forschungsinteresse an den Gründen für die Fruchtbarkeit dieser Böden sowie der Stabilität von BC sind bedingt durch Klimawandel und intensive landwirtschaftliche Bodennutzung auch der Aspekt von BC als Kohlenstoffspeicher sowie der Einfluss von BC auf den Nährstoffkreislauf und die Pflanzenproduktion in den Fokus gerückt. Grundvoraussetzung für die Forschung zu Black Carbon ist die Bestimmung von BC in Böden, wofür es derzeit jedoch noch keine standardisierte Analyseverfahren gibt. Die drei Hauptforschungsschwerpunkte lassen sich daher folgendermaßen zusammenfassen:

- Analytische Bestimmung der stabilen Kohlenstofffraktion im Boden
- Quantifizierung von Black Carbon als Kohlenstoffspeicher
- Einfluss von Black Carbon auf den Nährstoffrückhalt

2.2.1 Charakterisierung von Black Carbon

Black Carbon entsteht aus Biomasse. Diese setzt sich hauptsächlich aus Zellulose, Hemizellulose und bei verholzten Pflanzen aus Lignin zusammen (Tabelle 2.1). Weitere Bestandteile sind extrahierbare Stoffe sowie anorganische Bestandteile (Asche) (BROWN, 2009).

Tabelle 2.1: Beispiele für den Lignin-, Zellulose- und Hemizelluloseanteil von Biomasse

	<i>Lignin</i>	<i>Zellulose</i>	<i>Hemizellulose</i>	<i>Quelle</i>
	%			
Laubbäume	18-25	40-50	15-35	(MCKENDRY, 2002, BERGMAN ET AL., 2005)
Nadelbäume	25-35	35-44	20-32	(MCKENDRY, 2002, BERGMAN ET AL., 2005)
Weizenstroh	17,6	33,8	45,6	(DEMIRBAS, 2006)
Haselnussschalen	42,7	25,1	28,9	(DEMIRBAS, 2006)

Wird Biomasse durch thermische Einwirkung pyrolysiert, wird zuerst die Hemizellulose und anschließend die Zellulose zersetzt, der Abbau von Lignin erfolgt kontinuierlich über einen breiten Temperaturbereich (Tabelle 2.3). Als Endprodukt entsteht Black Carbon, ein Kontinuum von Verbrennungsprodukten, reichend von leicht abbaubarer, wenig verkohlter Biomasse, bis hin zu sehr beständigem, stark graphitiertem Kohlenstoff sowie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) (PRESTON UND SCHMIDT, 2006). Beispiele für die Elementgehalte von pyrolysiertes Biomasse sind in Tabelle 2.2 angeführt.

Black Carbon setzt sich aus dem festen Pyrolyserückstand (Kohle) sowie aus einem geringeren Anteil an flüchtigen Bestandteilen (Ruß) zusammen. DEMIRBAS (2009) gibt die typische Zusammensetzung von Holzkohle mit 80 % Kohlenstoff, 1-3 % Asche und 12-15 % flüchtigen Anteilen an. Ruß wird bei hohen Temperaturen durch die Kondensation von Kohlenwasserstoffen der flüchtigen Phase gebildet. Die Kohlebildung erfolgt bei geringeren Temperaturen, wodurch teilweise die Struktur des Ausgangsmaterials erhalten bleibt (ELMQUIST ET AL., 2006). Gemein ist allen BC-Arten, das sie einen hohen Kohlenstoffgehalt aufweisen, chemisch heterogen sind und aromatische Strukturen dominieren (MASIELLO, 2004).

Tabelle 2.2: Beispiele für die Elementgehalte von pyrolisierter Biomasse

C	N	H	O	Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen
%				
68,20	0,16	3,98	27,06	Holzkohle (<i>Castanea sativa</i>), T = 450 °C, 5h (Hammes et al., 2006)
67,30	0,25	3,04	28,60	Holzkohle (<i>Pinus resinosa</i>), T = 350 °C, > 24h (Baldock und Smernik, 2002)
58,63	1,24	3,47	22,70	Kohle aus Reisstroh (<i>Oryza sativa</i>) T = 450 °C, 5h (Hammes et al., 2006)

Erste substantielle Änderungen der Biomasse treten ab Temperaturen > 150 °C auf (BALDOCK UND SMERNIK, 2002, CZIMCZIK ET AL., 2002), was dem Temperaturbereich entspricht, bei dem die Zersetzung von Hemizellulose beginnt. Die Masse des Ausgangsmaterials nimmt ab, der aromatische Kohlenstoffanteil nimmt zugunsten des alkylichen und phenolischen Kohlenstoffes zu, ebenso erhöht sich der Stickstoffgehalt (BROWN ET AL., 2006). Die Anzahl der funktionellen Gruppen, die hauptsächlich Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten, nimmt hingegen ab (PRESTON UND SCHMIDT, 2006).

Tabelle 2.3: Temperaturbereiche der pyrolytischen Zersetzung von Hemizellulose, Zellulose und Lignin

Hemizellulose	Zellulose	Lignin	Quelle
°C			
250-350	325-400	200-720	(WILLIAMS UND BESLER, 1996), T _{MAX} = 720 °C
~200-260	~240-360	~280-500	(DEMIRBAS, 2009)
150-350	275-350	250-500	(KUMAR UND PRATT, 1996) nach (BASU, 2010)
220-315	315-400	150-900	(YANG ET AL., 2007), T _{MAX} = 900 °C

Der Grad der thermischen Veränderung der Biomasse kann anhand des O/C- bzw. H/C-Verhältnisses abgelesen werden. Je höher diese beiden Verhältnisse sind, desto geringer ist die thermische Veränderung der betrachteten Biomasse. HAMMES ET AL. (2006) geben an, dass ein H/C-Verhältnis > 0,5 auf eine Pyrolysetemperatur < 500 °C hinweist und ein H/C-Verhältnis < 0,5 auf Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C. Liegen das O/C- und das H/C-Verhältnis nahe bei Null, liegt nahezu reiner Kohlenstoff vor (PRESTON UND SCHMIDT, 2006). Typischerweise werden diese beiden Verhältnisse in einem van Krevelen Plot gegeneinander aufgetragen (Abbildung 2.1).

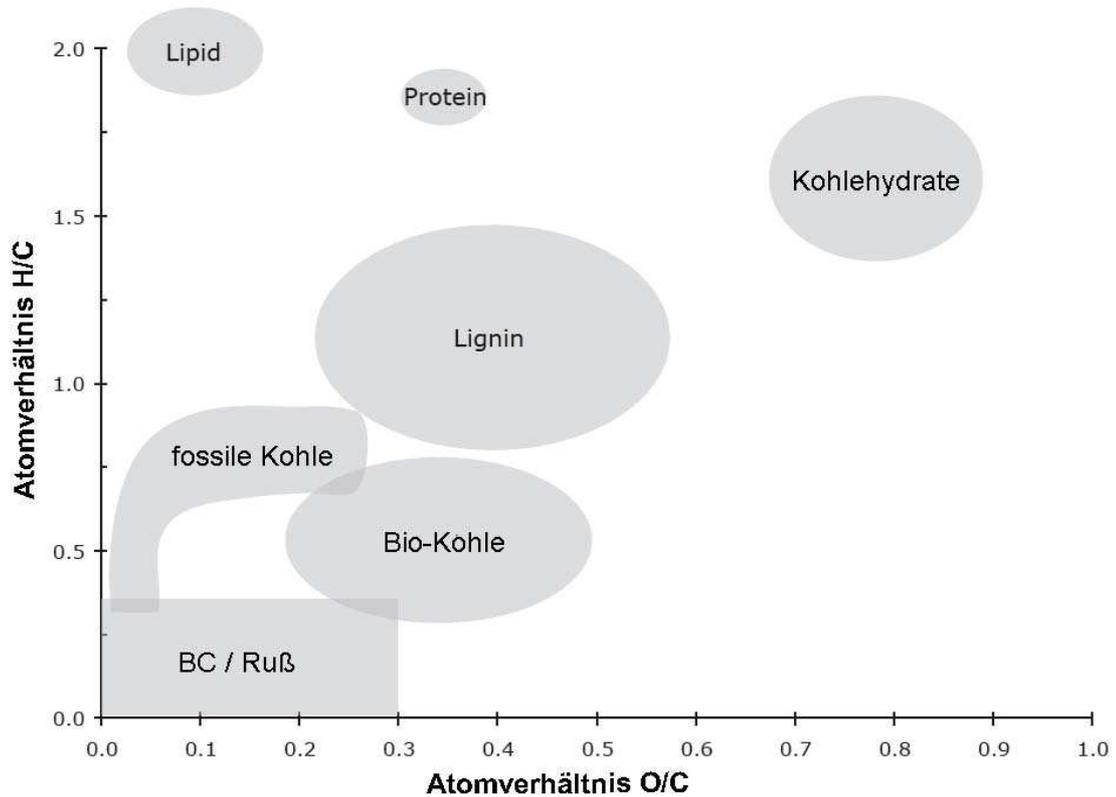


Abbildung 2.1: van Krevelen Plot für einige ausgewählte Materialien, modifiziert nach HAMMES ET AL. (2006).

Die separate Pyrolyse der drei Hauptkomponenten zeigt, dass Lignin den größten Einfluss auf den als Kohle verbleibenden Rückstand hat (Tabelle 2.4). WILLIAMS UND BESLER (1996) folgern daraus, dass bei der Pyrolyse von Holz sich Hemizellulose sowie Zellulose größtenteils in den flüchtigen Bestandteilen wieder finden und Lignin hauptsächlich zur Bildung der Kohle beiträgt, was von DEMIRBAS (2006) bestätigt wird, der eine steigende Kohleausbeute mit steigendem Ligningehalt des Ausgangsmaterials feststellt.

Tabelle 2.4: Fester Pyrolyserückstand bei getrennter Thermogravimetrischer Analyse von Hemizellulose, Zellulose und Lignin

<i>Hemizellulose</i>	<i>Zellulose</i>	<i>Lignin</i>	<i>Quelle</i>
%			
20	8	55	(WILLIAMS UND BESLER, 1996), $T_{\text{MAX}} = 720 \text{ }^{\circ}\text{C}$
20	6,5	45,7	(YANG ET AL., 2007), $T_{\text{MAX}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2.2 Bestimmung der stabilen Kohlenstofffraktion im Boden

Die Entwicklung von Analysemethoden zur Bestimmung der stabilen Kohlenstofffraktion im Boden stellt einen wichtigen Punkt in der Forschung rund um Black Carbon dar. Im Zusammenhang mit dem Klimawandel wird versucht, den im Boden fixierten Kohlenstoff zu quantifizieren sowie die Umwandlungsrate von Biomasse in BC zu bestimmen, um so eine Aussage über die Rolle von stabilem Kohlenstoff im globalen Kohlekreislauf treffen zu können (PRESTON UND SCHMIDT, 2006). FAVILLI ET AL. (2008) und GAVIN (2003) beschreiben die Möglichkeit der ¹⁴C-Datierung von Holzkohlefragmenten zur Gewinnung von Informationen über die Dynamik der Landschaftsentstehung und über die Bodenentwicklung. Auch Informationen über Auftreten, Häufigkeit und Auslöser von Waldbränden, Vegetationsentwicklung sowie landwirtschaftliche Praxen können über die BC-Fraktion im Boden gewonnen werden (FAVILLI ET AL., 2010). In der Archäologie ist BC ebenfalls von Interesse: Über Holzkohlereste von Feuerstellen können menschliche Siedlungsstätten sowie Gebiete früher metallurgischer Industrie und damit in Zusammenhang stehende Holzkohleproduktionsstätten identifiziert werden. Die ¹⁴C-Datierung ermöglicht Aussagen über das Alter der Fundstellen (FAVILLI ET AL., 2010, BRAADBAART UND POOLE, 2008).

Eine der größten Schwierigkeit in der aktuellen Forschung zum Thema Black Carbon ist die quantitative Bestimmung der unter diesem Überbegriff zusammengefassten Substanzen. Dies liegt vor allem an ihrer komplexen chemischen Struktur sowie an ihrer geringen Reaktivität (SOHI ET AL., 2009), aber auch an den zahlreichen Übergangsformen, die keine klare Definition von Black Carbon zulassen. Abbildung 2.2 fasst einige Eigenschaften des Black Carbon-Kontinuums zusammen.

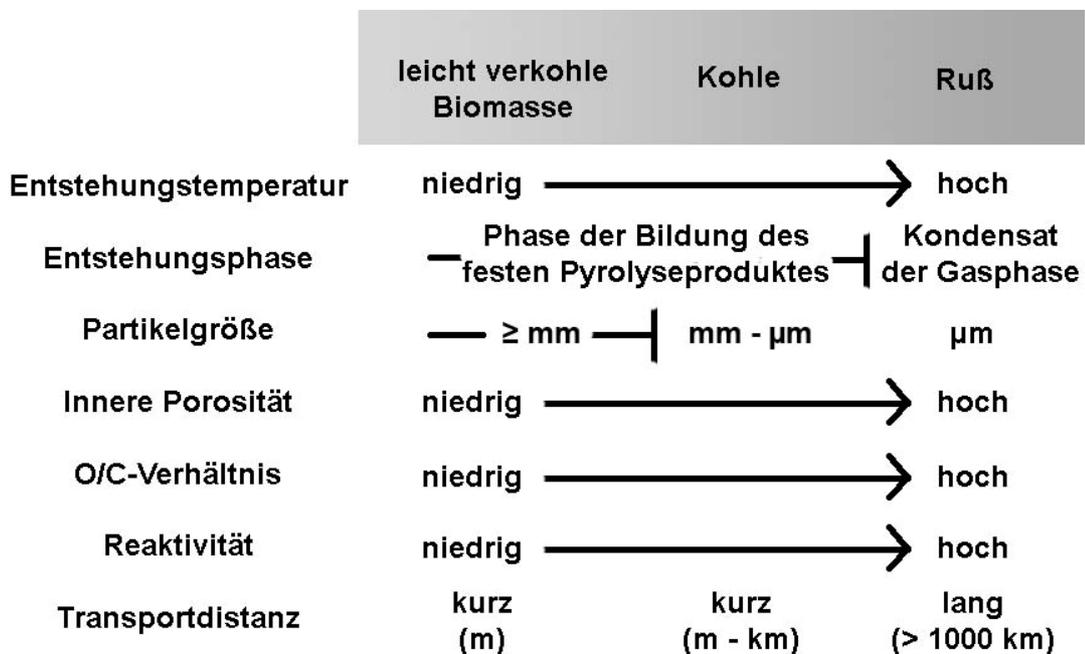


Abbildung 2.2: Eigenschaften des Black Carbon-Kontinuums (modifiziert nach ELMQUIST ET AL. (2006) und MASIELLO (2004))

Die Bestimmungsmethoden für BC können auf mehrere Arten zusammengefasst werden. SCHMIDT ET AL. (2001) unterteilen sie in visuelle, chemische und thermische Methoden, PRESTON UND SCHMIDT (2006) unterscheiden visuelle Bestimmung, Bestimmung über den Widerstand gegenüber Oxidation im Labor und Bestimmung über die Freisetzung von molekularen Markern, die eindeutig mit BC in Verbindung gebracht werden können. MASIELLO (2004) unterteilt die analytischen Methoden noch weiter, sie teilt sie in 6 Klassen: mikroskopische, optische, thermische, chemische, spektroskopische Bestimmung, Bestimmung mittels molekularen Markern und gemischte Techniken.

Mittels all dieser Bestimmungsmethoden wird versucht, zwischen den verschiedenen im Boden vorkommenden Kohlenstoffformen zu unterscheiden. Diese lassen sich im Wesentlichen in anorganische Carbonate, thermisch unveränderten organischen Kohlenstoff (Pflanzenmaterial, Huminstoffe, etc.) sowie BC unterteilen. Den analytischen Methoden liegt dabei die Annahme zugrunde, dass diese drei Kohlenstoffformen sich in ihren optischen und chemischen Eigenschaften, ihrer Flüchtigkeit sowie ihrer Oxidierbarkeit unterscheiden (SCHMIDT ET AL., 2001, PRESTON UND SCHMIDT, 2006). Allen Methoden ist gemein, dass in einem ersten Schritt versucht wird, alle nicht-BC-Kohlenstoffanteile zu entfernen und im zweiten Schritt die Quantifizierung des BC-Anteils durchzuführen. Vor Durchführung der Analysen kann die untersuchte Bodenprobe gesiebt bzw. sedimentiert werden, um den BC-Anteil nach Kornfraktionen getrennt zu bestimmen.

Bei visuellen Bestimmungsmethoden wird BC manuell vom Rest der Bodensubstanz abgetrennt (PRESTON UND SCHMIDT, 2006). Diese Methoden sind daher nur für mit freiem Auge sowie mikroskopisch erkennbare BC-Partikel geeignet. Vorteil der optischen Methode ist, dass die Partikelgröße sowie die Morphologie erfasst werden können. Dadurch sind Rückschlüsse auf die BC-Quelle sowie die Transportdistanz möglich (SCHMIDT UND NOACK, 2000). FAVILLI ET AL. (2008) geben die kritische Größe mit $> 0,4$ mm an, ab der kein Transport durch Wind mehr stattfindet. Die Mindestgröße, die eine mikroskopische Bestimmung noch ermöglicht, wird von SCHMIDT UND NOACK (2000) mit > 10 μm angegeben. MASIELLO (2004) unterteilt die visuellen Methoden in mikroskopische Techniken, in denen die Anzahl der sichtbaren BC-Partikel unter dem Mikroskop gezählt wird und in optische Techniken, in denen die Schwarzfärbung der Probe bestimmt wird.

Bei thermischen Bestimmungsmethoden wird eine Probe unter Luft- bzw. Sauerstoffeinfluss erhitzt, der als Rückstand verbleibende Kohlenstoff wird als BC angesehen. Diese Methode beruht auf der Annahme, dass BC bei höheren Temperaturen oxidiert wird als sonstiger organischer Kohlenstoff (SCHMIDT ET AL., 2001, SCHMIDT UND NOACK, 2000). Die Proben können entweder direkt erhitzt oder zuvor chemisch oxidiert werden. Die Schwierigkeit besteht darin, dass BC aus einer Vielzahl von Verbindungen besteht, wodurch keine eindeutige Temperatur für die Trennung von BC von sonstigem organischen Kohlenstoff festgelegt werden kann (SCHMIDT UND NOACK, 2000).

Die chemische Bestimmung erfordert meist eine Vorbehandlung der Probe, die der Entfernung der mineralischen Bestandteile dient. Im nächsten Schritt wird das organische Material abgetrennt. Die überbleibende, stabile Kohlenstofffraktion kann anschließend mittels mehrerer Methoden bestimmt werden (SCHMIDT ET AL., 2001). SCHMIDT UND NOACK (2000) zählen Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie, ^{13}C NMR-Spektroskopie, Gaschromatographie und Coulometrie als mögliche Bestimmungsmethoden auf.

Oxidative Methoden fallen sowohl unter die thermischen als auch unter die chemischen Bestimmungsmethoden. Erfolgt die Oxidation durch Erhitzung der Probe, zählt sie zu den thermischen Methoden. Erfolgt sie durch den Einfluss von Säuren oder Basen oder durch Ultra-Violettes Licht (Photo-Oxidation), wird sie zu den chemischen Methoden gezählt (PRESTON UND SCHMIDT, 2006). Ist die organische Bodensubstanz physikalisch geschützt z.B. im Inneren von Ton-Aggregaten, kann die Photo-Oxidation nicht angewandt werden, da das in den Aggregaten eingeschlossene Material vor den UV-Strahlen geschützt ist und somit nicht oxidiert wird (SKJEMSTAD ET AL., 1996). Nachteil der oxidativen Methoden ist, dass die Struktur der BC-Teilchen nicht erhalten bleibt und ihre chemischen Oberflächeneigenschaften daher nicht untersucht werden können (LIANG ET AL., 2006).

Bei der Bestimmung über molekulare Marker wird die Konzentration von einer mit BC assoziierten Verbindung oder von Verbindungsklassen gemessen und darüber der BC-Gehalt ermittelt (MASIELLO, 2004). Die üblichste Methode ist dabei die BPCA-Methode von GLASER ET AL. (1998): dabei wird die Probe zuerst mittels Salpetersäure oxidiert, wodurch sich BPCA (benzenepolycarboxylic acids / Benzenpolycarbonsäuren) bilden. Diese werden quantifiziert und der BC-Anteil wird über einen Umrechnungsfaktor von BPCA auf BC bestimmt. PRESTON UND SCHMIDT (2006) geben jedoch an, dass die BPCA-Methode sehr stark von den Anwendungsbedingungen sowie vom Faktor, mit dem die Umwandlung von BPCA auf BC erfolgt abhängt.

SCHMIDT ET AL. (2001) kommen zu dem Ergebnis, dass die derzeit angewandten analytischen Methoden noch weiter entwickelt werden müssen, da weder eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse einer mittels mehrerer Methoden untersuchten Probe gegeben ist, noch die Ergebnisse verschiedener Proben verglichen werden können, da die Ergebnisse der Methoden stark von der Zusammensetzung der die BC umgebenden Bodenmatrix abhängig ist. Auch ein Vergleich zwischen den Ergebnissen verschiedener Labors ist derzeit nicht möglich bzw. sehr schwierig, da es weder eine festgelegte Terminologie für BC, noch allgemeine Standardmaterialien gibt. MASIELLO (2004) gibt als die größten Probleme bei den analytischen Methoden an, dass es durch die Heterogenität und Komplexität von BC schwierig ist, mit einer Methode alle Bereiche des BC-Kontinuums zu erfassen und unklar ist, welche Teile des BC-Kontinuums von welcher Methode erfasst werden. Auch die Unkenntnis über mögliche Unter- oder Überbestimmung von BC durch Neubildung oder Zerstörung von BC während der Analyse sowie die Nicht-Bestimmung von Teilen des BC-Kontinuums oder die Mitbestimmung von organischem Material, das nicht BC ist, stellen Schwierigkeiten dar. Abbildung 2.3 zeigt eine Abschätzung, welche Bereiche des BC-Kontinuums von den verschiedenen Analysemethoden erfasst werden können.

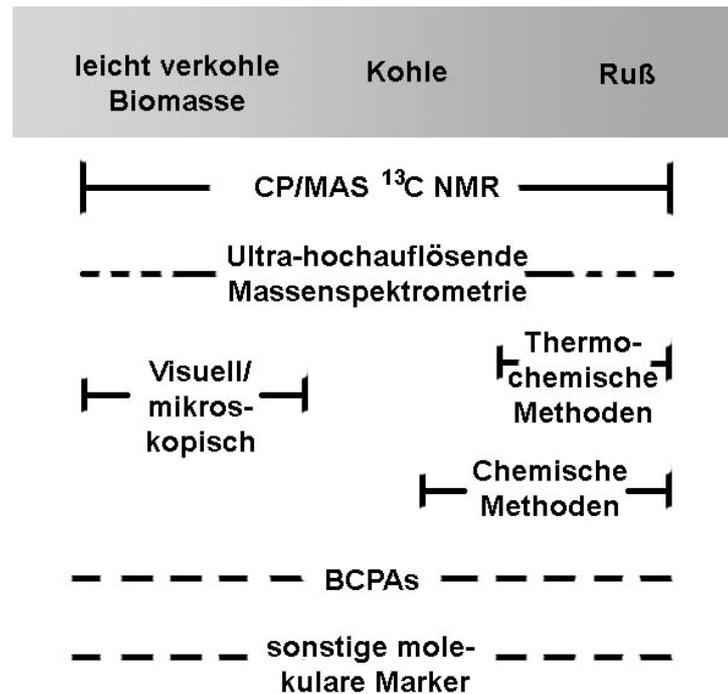


Abbildung 2.3: Anwendbarkeit der Analysemethoden zur BC-Bestimmung (MASIELLO, 2004)

Das Problem der fehlenden Standardmaterialien für Black Carbon wurde vom Institut für Bodenkunde und Biogeographie der Universität Zürich aufgegriffen; dort können unter definierten Laborbedingungen hergestellte BC-Referenzmaterialien bestellt werden (<http://www.geo.uzh.ch/de/lehrstuehle-und-abteilungen/physische-geographie-boden-biogeographie/services/black-carbon-reference-materials>).

2.2.3 Black Carbon als Kohlenstoffspeicher

Der Klimawandel und die damit verbundenen Versuche, den Anteil an treibhauswirksamen Gasen in der Atmosphäre zu verringern, lassen zunehmend den Aspekt von Black Carbon als Kohlenstoffspeicher in den Vordergrund rücken. Durch die Umwandlung von biogenem Material in Biokohle und das anschließende Einbringen in den Boden könnte der im biogenen Material enthaltene Kohlenstoff langfristig gebunden werden und somit aus dem atmosphärischen Kohlenstoffkreislauf entfernt werden (CHENG ET AL., 2008, LEHMANN ET AL., 2006). LEHMANN ET AL. (2006) geben den durch Umwandlung in Biokohle im Boden verbleibenden Kohlenstoffanteil mit mehr als 40 % des C-Anteils des Ausgangsmaterials an, verglichen mit 10 – 20 % bei oxidativem Abbau desselben Ausgangsmaterials. Voraussetzung für die langfristige Kohlenstoffspeicherung im Boden ist eine größere Stabilität der erzeugten Black Carbon als des Ausgangsmaterials, weswegen die Stabilität von Black Carbon und die stattfindenden Abbauprozesse Gegenstand zahlreicher Forschungen sind.

Die hohe Stabilität von Black Carbon wurde unter anderem von GLASER ET AL. (2001) und LIANG ET AL. (2006) beschrieben, die in Terra Preta-Böden mit einem Alter zwischen mehreren 100 und mehreren 1000 Jahren sehr hohe BC-Gehalte ermittelten. Doch nicht nur in Terra Preta-Böden findet sich Black Carbon. GAVIN (2003) untersuchte mittels ^{14}C Methode das Alter von Holzkohlestücken in Podsolen in Vancouver und gibt es mit < 300 Jahre für Holzkohle im organischen

Bodenhorizont und für 12.000 Jahre für Holzkohle in mineralischen Bodenhorizonten an. LEHMANN ET AL. (2005) zeigten, dass das Innere von BC-Partikeln nach 1000en von Jahren im Boden noch immer eine hohe Aromatizität aufwies und im Spektrum noch Charakteristiken von frischer Holzkohle sichtbar waren.

ELMQUIST ET AL. (2006) stellten die größte Beständigkeit gegenüber oxidativem Abbau für die Ruß-Fraktion von BC fest. Sie nahmen an, dass für den rascheren Abbau der Kohle-Fraktion deren höhere Reaktivität durch ihr höheres O/C-Verhältnis sowie ihre hohe, für Diffusionsprozesse zugängliche, innere Mikroporosität (siehe 2.2.4) verantwortlich ist. PRESTON UND SCHMIDT (2006) führten die hohe Stabilität von BC auf ihre Resistenz gegenüber oxidativem Abbau durch ihre kondensierten polyaromatischen Strukturen mit geringen O/C- und H/C-Verhältnissen zurück. Weiters vermuteten sie eine Stabilisierung von BC durch mineralische Bodenpartikel.

Trotz ihrer vielfach beobachteten hohen Stabilität unterliegt BC auch Abbauprozessen, was unter anderem von BIRD ET AL. (1999) beobachtet wurde, die für durch Waldbrände entstandene BC in sandigen Savannenböden einen deutlichen Abbau innerhalb von weniger als 100 Jahren feststellten. LIANG ET AL. (2006) und LEHMANN ET AL. (2005) zeigten, dass die Oberfläche von BC durch chemische Verwitterungsprozesse zunehmend oxidiert wird, wodurch sich der aromatische Anteil zugunsten von Carboxyl-Gruppen reduziert und die Wasserlöslichkeit zunimmt (PRESTON UND SCHMIDT, 2006).

Die zunehmende Oxidation von BC wurde auch von CHENG ET AL. (2008) in einem Vergleich zwischen 130 Jahre alter Holzkohle von historischen Köhlerstätten und frisch produzierter Holzkohle (Ausgangsmaterial waren verschiedener Laubhölzer), die nach denselben Produktionstechniken hergestellt wurde, festgestellt und in Inkubationsversuchen, in denen die Alterung frischer Holzkohle beobachtet wurde, bestätigt. Sie stellten mit zunehmender Alterung der Holzkohle einen Anstieg des Sauerstoff- und Wasserstoffgehaltes und eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes fest, was auf die Bildung von Sauerstoff enthaltenden funktionellen Gruppen (besonders Carboxyl- und Phenol-Gruppen) an der Oberfläche zurückzuführen ist, welche ebenfalls von LEHMANN ET AL. (2005) identifiziert wurden. Ob für diese funktionellen Gruppen der oxidative Abbau der Holzkohle, die Adsorption von nicht-BC-Material an der Oberfläche oder beide Prozesse verantwortlich sind, kann von LEHMANN ET AL. (2005) und CHENG ET AL. (2008) nicht eindeutig beantwortet werden.

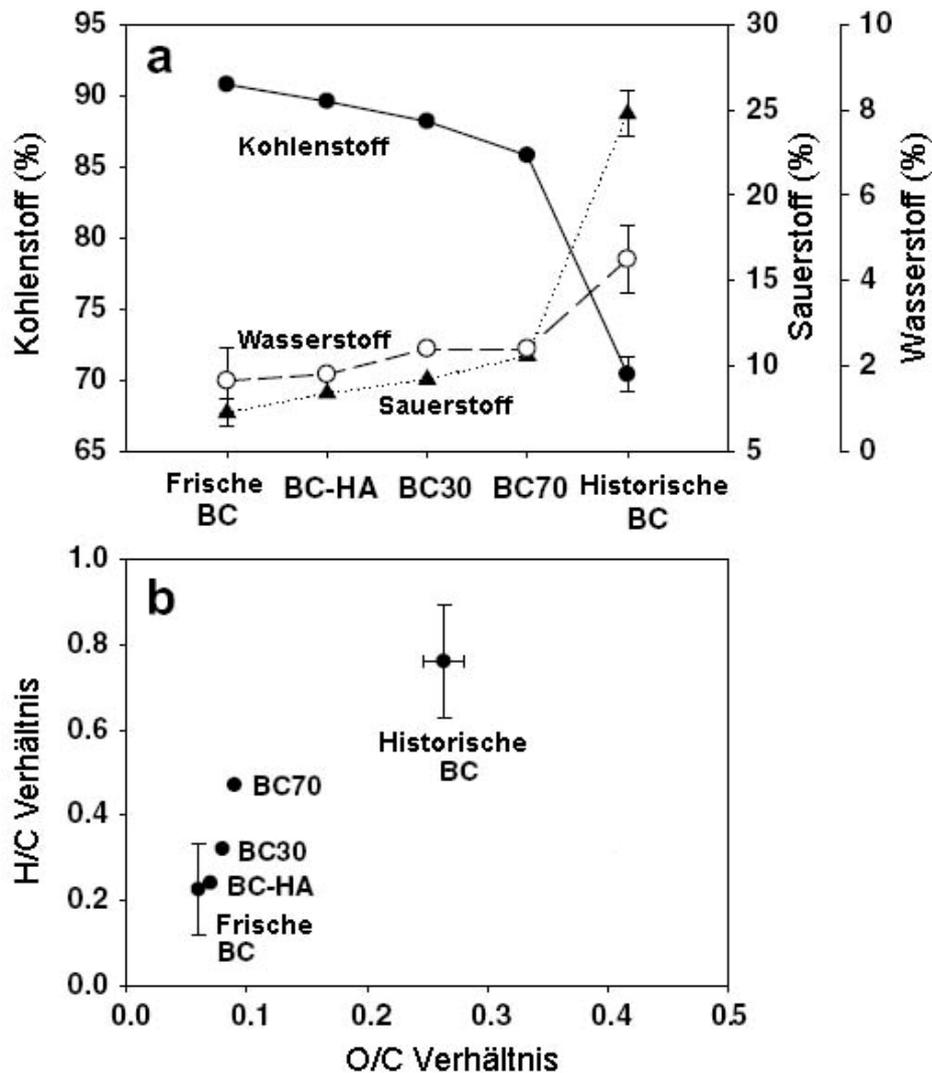


Abbildung 2.4: (a) Elementare Zusammensetzung von Holzkohle, (b) H/C- und O/C-Verhältnis von Holzkohle, HA = frische Holzkohle überzogen mit einer Schicht aus Huminsäuren, BC30 und BC70 = frische Holzkohle bei 30 °C bzw. 70 °C für 12 Monate in einem Inkubationsversuch gealtert (modifiziert nach CHENG ET AL. (2008))

Die Zunahme an funktionellen Gruppen mit zunehmender Alterung spiegelt sich auch im H/C- und O/C-Verhältnis wieder (Abbildung 2.4). LIANG ET AL. (2006) untersuchten Anthrosole aus dem Zentralen Amazonas und stellten für die darin enthaltenen BC-Partikel ein O/C-Verhältnis von 0,09 – 0,19 an der Oberfläche und ein deutlich geringeres O/C-Verhältnis von 0,01 – 0,02 im Inneren der Partikel fest, was auf eine stärkere Oxidation an der Oberfläche hinweist.

Doch nicht nur der oxidative Abbau beeinflusst die Stabilität von BC im Boden, auch die Entstehungstemperatur spielt eine Rolle. NGUYEN UND LEHMANN (2009) und BALDOCK UND SMERNIK (2002) stellten in Inkubationsversuchen von Sand / Biokohle-Mischungen einen sinkenden C-Abbau mit steigender Pyrolysetemperatur fest, wobei nach BALDOCK UND SMERNIK (2002) erst eine Pyrolysetemperatur ≥ 200 °C in einer signifikanten Abnahme des C-Abbaus verglichen mit dem Ausgangsmaterial resultiert, was dem Temperaturbereich entspricht, ab dem sich die chemische

Struktur des Ausgangsmaterials durch Zersetzung der Zellulose zu verändern beginnt (siehe Kapitel 1.1.1).

Auch Klima und Bodentyp wirken sich auf den Alterungsprozess von Holzkohle aus. CHENG ET AL. (2008) beobachteten einen höheren oxidativen Abbau von BC bei steigender mittlerer Jahrestemperatur. NGUYEN UND LEHMANN (2009) maßen einen signifikant höheren C-Verlust bei ungesättigten und wechselnden Bodenwasserbedingungen verglichen mit gesättigten Bedingungen. BIRD ET AL. (1999) stellten in sandigen, gut durchlüfteten subtropischen Savannenböden eine rasche Abnahme des BC-Gehaltes fest, während GLASER ET AL. (2001) und LIANG ET AL. (2006) in tropischen Anthrosolen das Gegenteil beobachteten.

Ebenso können physikalische Zerkleinerung, Bindungen an Minerale oder Einschluss in mineralische Partikel (BRODOWSKI ET AL., 2005), Transport in tiefer gelegene, mineralische Bodenhorizonte durch Bodenbewegung und Bioturbation (GAVIN, 2003) die Stabilität von Black Carbon im Boden beeinflussen. CZIMCZIK ET AL. (2005) stellten die Hypothese auf, dass durch Waldbrände entstandene BC durch nachfolgende Waldbrände oxidiert werden könnte.

Der Einfluss von Mikroorganismen auf den Abbau von BC ist noch ungeklärt, PRESTON UND SCHMIDT (2006) beschrieben einen biologischen Abbau von BC, CHENG ET AL. (2006) beobachteten hingegen keinen signifikanten Einfluss von Mikroorganismen. Allerdings bietet durch Waldbrände gebildete Holzkohle ein Habitat für Mikroorganismen, die an der Oberfläche der Holzkohle gebundene, organische Verbindungen als Substrat nutzen können, was generell die mikrobielle Aktivität im Boden fördern könnte (PIETIKÄINEN ET AL., 2000).

2.2.4 Nährstoffrückhalt

Pflanzen benötigen für ihre Entwicklung neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasser essentielle mineralische Nährelemente, so genannte Mineralstoffe. Dabei wird zwischen Haupt- und Spurennährelementen unterschieden.

Tabelle 2.5: Haupt- und Spurenelemente, angeordnet nach abnehmendem Gehalt in der Pflanzensubstanz (nach BLUME UND BRÜMMER (2010))

Hauptnährelemente	N, K, Ca, Mg, P, S, (Si)
Spurennährelemente	Cl, Fe, Mn, B, Zn, Cu, Ni, Mo, (Na)

Treten Nährelemente in für Pflanzenwurzeln aufnehmbarer Form auf, werden sie als Nährstoffe bezeichnet. Wichtige Nährstoffe sind die Stickstoff-Ionen NO_3^- und NH_4^+ , die Phosphor-Ionen H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} und das Kalium-Ion K^+ . Die im Boden enthaltenen Nährstoffe können in leicht-, schwer- oder nicht-pflanzenverfügbarer Form vorliegen. Herkunft der Nährstoffe sind meist die Ausgangsgesteine der Bodenbildung, ein weiterer Teil wird durch Düngung und Eintrag aus Atmosphäre und Grundwasser dem Boden zugeführt. Durch die Pflanzen werden dem Boden Nährstoffe entzogen, ebenso durch Auswaschung aufgrund von Niederschlägen und durch Erosion (BLUME UND BRÜMMER, 2010).

Die hohe Fruchtbarkeit der Terra Preta-Böden verbunden mit ihrem hohen Gehalt an Black Carbon hat zu der Annahme geführt, dass durch das Einbringen von Black Carbon die Bodenfruchtbarkeit positiv beeinflusst werden kann. GLASER ET AL. (2001)

geben an, dass „Terra Preta“ Böden mehr als 70mal so viel BC enthalten wie der Umgebungsboden, einen höheren pH-Wert, einen höheren Gehalt an Nährstoffen wie N, P, K und Ca sowie an stabiler organischer Substanz aufweisen, was von LIANG ET AL. (2006) bestätigt wird. Als mögliche Mechanismen werden der Nährstoffeintrag durch Black Carbon selbst, sowie ein positiver Einfluss von Black Carbon auf den Nährstoffkreislauf, die Kationenaustauschkapazität und das Wasserspeichervermögen vermutet.

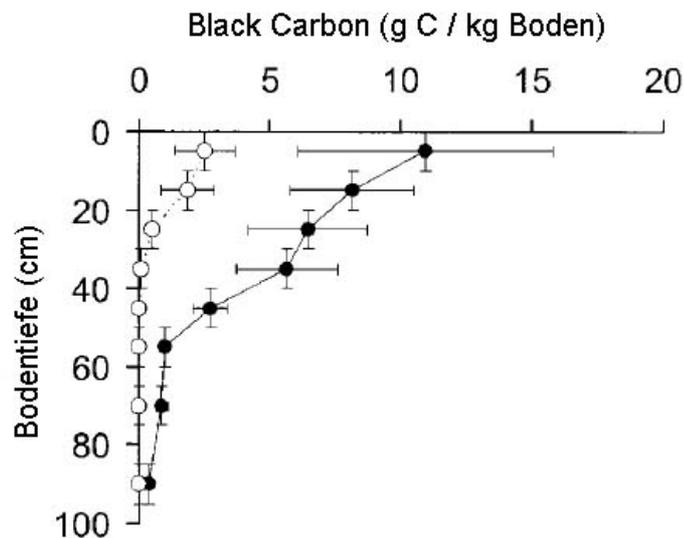


Abbildung 2.5: Mittlerer Gehalt und Standardabweichung von Black Carbon in Terra Preta Böden (●) und umgebenden Oxisolen (○) mit zunehmender Bodenprofilltiefe (modifiziert nach GLASER ET AL. (2001))

LEHMANN ET AL. (2003) fanden einen positiven Einfluss von Holzkohle auf die Nährstoffaufnahme von Augenbohnen (*Vigna unguiculata*), da sie bei Pflanzversuchen in mit Holzkohle vermengtem tropischen Ferralsol eine höhere Konzentration von P, K, Ca, Zn und Cu in der Pflanzenmasse maßen als in der Referenz. Für N, Mg und Mn wurde hingegen ein abnehmender Gehalt bei Beigabe von Holzkohle ermittelt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen RONDON ET AL. (2007). Sie stellten in Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die auf mit Holzkohle versetztem Boden wuchsen, einen höheren Gehalt an P, K, Ca, Mg und B fest, verglichen mit keiner Holzkohle-Beigabe, einen gleich bleibenden Gehalt an S, Zn, Cu und Mn und eine deutliche Abnahme von N. Diese trat aber nur in der Versuchsreihe mit einer stickstoffbindenden Variante von *Phaseolus vulgaris* auf. Für die nicht-stickstoffbindende Variante zeigte sich keine Änderung des N-Gehaltes.

LEHMANN ET AL. (2003) schlossen aus der Beobachtung, dass die Pflanzenwurzeln in von ihnen durchgeführten Pflanzversuchen die Holzkohlestücke umschlossen und teilweise sogar in diese hineinwuchsen, dass die in der Holzkohle enthaltenen Nährstoffe pflanzenverfügbar sind und damit durch die Holzkohle selbst ein Nährstoffeintrag erfolgt.

Der Nährstoffgehalt von Black Carbon ist vom Ausgangsmaterial sowie der Pyrolysetemperatur abhängig. BORNEMANN ET AL. (2007) ermittelten deutlich höhere Gehalte an Mg, Ca, K und Na für Black Carbon aus dem Glanzgras *Phalaris tuberosa* als für Holzkohle aus *Eucalyptus camadulensis*, wobei bei beiden Ausgangsmaterialien der Nährstoffgehalt mit steigender Pyrolysetemperatur zunahm.

GUNDALE UND DELUCA (2006) fanden bei Untersuchungen von bei 350 °C sowie 800 °C hergestellter Holzkohle aus *Pinus ponderosa* und *Pseudotsuga menziesii* var. *glauca* ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der Holzkohle, jedoch kaum einen Einfluss des Ausgangsmaterials. Die bei höherer Temperatur hergestellte Holzkohle wies, verglichen mit der bei niedrigerer Temperatur hergestellten, eine höhere elektrische Leitfähigkeit, einen höheren pH-Wert, einen höheren Gesamtkohlenstoffgehalt und mehr extrahierbares NO₃⁻ auf. Extrahierbares Phosphat und Ammonium, löslicher und gesamter Phenolgehalt und Trockendichte waren für bei höherer Temperatur hergestellte Holzkohle hingegen geringer.

Tabelle 2.6: Beispiele für den Kohlenstoff- und Nährstoffgehalt von Holzkohle

C	N	P	Mg	Ca	K	
g/kg						
708	10,9	6,8	0,32	1,3	0,89	(LEHMANN ET AL., 2003)
823,7	5,73	0,58	1,31	/	/	(RONDON ET AL., 2007)

Ein deutlicher Einfluss des Ausgangsmaterials, insbesondere des Lignin-Gehaltes, auf den Nährstoffrückhalt von Biokohle wird von BORNEMANN ET AL. (2007) und HAGHSERESHT ET AL. (1999) vermutet. Nach BORNEMANN ET AL. (2007) weist Ausgangsmaterial mit einem hohen Ligningehalt einen hohen Anteil an aromatischem Kohlenstoff auf, der nach HAGHSERESHT ET AL. (1999) das Verhältnis zwischen ungeordnetem, amorphen und geordnetem, graphitiertem Kohlenstoff in der Biokohle positiv zugunsten des amorphen Kohlenstoffs beeinflusst. Eine Steigerung des amorphen Kohlenstoffanteils von Biokohle bewirkt die Förderung der Bildung von Mikroporen sowie eine Erhöhung der Sorptionskapazität (HAGHSERESHT ET AL., 1999), was sich mit den Ergebnissen von BORNEMANN ET AL. (2007) deckt, die für Biokohle aus einem Ausgangsmaterial mit hohem Ligningehalt (*Eucalyptus camadulensis*) eine höhere Sorption von Benzol und Toluol feststellten als für Biokohle aus *Phalaris tuberosa*, einem Ausgangsmaterial mit geringerem Ligningehalt.

ZACKRISSON ET AL. (1996) sowie GUNDALE UND DELUCA (2007) bestätigen eine hohe Adsorptionsfähigkeit von Holzkohle, wobei sie diese für Phenolverbindungen untersuchten. ZACKRISSON ET AL. (1996) wiesen diesen Effekt an durch frühere Waldbrände beeinflussten *Pinus sylvestris*-Standorten nach, allerdings nur für Holzkohle, die jünger als 100 Jahre war und schlossen daraus, dass die Adsorptionsfähigkeit der Holzkohle abnimmt, je größer der zeitliche Abstand zum letzten Waldbrand ist. Weitere Versuche, bei denen Holzkohle wieder erhitzt wurde, ließen allerdings vermuten, dass dieser Effekt durch neue Waldbrände reversibel sein könnte.

LEHMANN ET AL. (2003) und RONDON ET AL. (2007) stellten eine Erhöhung des pH-Wertes und der Kationenaustauschkapazität mit zunehmender Holzkohle-Beigabe fest. Nach CHENG ET AL. (2008) nimmt die Kationenaustauschkapazität von Black Carbon mit zunehmender Alterung zu. Grund dafür ist die Änderung der positiven Oberflächenladung von frischer Holzkohle zu einer negativen von im Inkubationsversuch gealterter sowie historischer Holzkohle. Dies hat Einfluss auf die Fähigkeit von BC, Nährstoffe zu speichern, was von GLASER ET AL. (2001) und LIANG

ET AL. (2006) bestätigt wurde, die eine höhere Kationenaustauschkapazität in brasilianischen Anthrosolen durch Zunahme von Carboxyl-Gruppen an der Oberfläche von BC durch Oxidation feststellten.

LIANG ET AL. (2006) stellten einen höheren Anteil an K^+ und Cl^- Ionen nahe der BC-Oberfläche fest, was sie auf eine Nährstoffadsorption durch BC zurückführen. Diese Beobachtung deckt sich mit Untersuchungen von DÜNISCH ET AL. (2007), die an drei Monate im Boden eingebrachter, nicht mit Dünger versetzter Holzkohle eine hohe Adsorption von Hauptnährstoffen beobachteten, wobei diese verstärkt an großen Partikeln erfolgte. LEHMANN ET AL. (2003) untersuchten für Holzkohle den Effekt unterschiedlicher Partikelgrößen auf die Nährstoffaufnahme und die produzierte Biomasse. Sie stellten nur einen sehr geringen Einfluss der Größe fest, bestätigten aber einen positiven Einfluss von Holzkohle auf den Nährstoffrückhalt, da sie nach Beigabe von Holzkohle zu einem tropischen Ferralsol für alle Nährstoffe eine Zunahme des Verhältnisses zwischen Nährstoffaufnahme und – auswaschung und eine deutlich geringere Auswaschung von NH_4^+ -Dünger feststellten.

Ein deutlicher Effekt von Black Carbon auf den Stickstoffkreislauf wurde auch von GUNDALE UND DELUCA (2006, 2007) beobachtet. Sie stellten in Laborversuchen für Kiefernwaldböden, die mit im Labor hergestellter Holzkohle von *Pinus ponderosa* und *Pseudotsuga menziesii* var. *glauca* versetzt wurden, eine höhere N-Mineralisierung sowie eine höhere Nitrifikationsrate verglichen mit reinem Bodenmaterial fest. Dieser Effekt wurde nur bei Zugabe von Glycin als labile Stickstoffquelle beobachtet. Ohne Beigabe von Glycin wurden keine Auswirkungen auf den Stickstoffkreislauf festgestellt. Untersuchungen von Kiefernwaldböden, denen durch Waldbrände gebildete Holzkohle (sowie Glycin) beigemischt wurde, ergaben einen fast doppelt so hohen Nitratgehalt im Vergleich mit reinem Bodenmaterial, wobei ein Nitrat-Eintrag durch die Holzkohle selbst ausgeschlossen werden konnte (DELUCA ET AL., 2006). Bei Grünlandböden, die verglichen mit den Kiefernwaldböden eine hohe Netto-Nitrifikationsrate aufweisen, zeigte sich keine Veränderung des Nitrifikationspotentials durch die Beimischung von Holzkohle. Wurde die Holzkohle Böden beigemischt, die unterschiedliche zeitliche Distanzen zum letzten Waldbrand aufwiesen (4 – 134 Jahre), trat die höchste Nitrifikationsrate im mittleren Bereich auf und flachte danach ab. Kein Effekt wurde bei dem Boden mit der geringsten zeitlichen Distanz festgestellt (DELUCA ET AL., 2006). RONDON ET AL. (2007) stellten einen zunehmenden Anteil biologischer Stickstoff-Fixierung in Böden mit steigender Holzkohlezugabe fest, wobei die Gesamtmenge an biologisch fixiertem Stickstoff ein Maximum bei 6 % Holzkohle zeigte und danach wieder abnahm.

Der Nährstoffrückhalt von Black Carbon selbst wurde von DÜNISCH ET AL. (2007) untersucht, indem Holzreste aus der Holzverarbeitenden Industrie sowie aus ihnen hergestellte Holzkohle in handelsüblichen NKP-Dünger eingetaucht wurden und die Adsorption und der Austrag gemessen wurden. Bei allen Materialien konnte eine Adsorption von N, P und K beobachtet werden, wobei diese für Holzkohle deutlich höher war als für Holz. Die Adsorption von N und K nahm dabei im Unterschied zu der in den Boden eingebrachten Holzkohle (siehe oben) mit steigender Partikelgröße ab. Untersuchte Partikelgrößen waren < 5 mm, $5 - 10$ mm, > 10 mm. Anschließende Messungen in destilliertem Wasser ergaben einen geringeren relativen Nährstoffaustrag (in % der absorbierten Nährstoffe) für die Holzkohle verglichen mit den Holzresten, der absolute Austrag war jedoch ähnlich. Größere Partikel hielten dabei mehr N und K zurück als kleinere. Ebenfalls von DÜNISCH ET AL. (2007) durchgeführte Feldversuche mit denselben Materialien zeigten eine raschere

Nährstoffabgabe der Holzreste durch höhere Auswaschung sowie mikrobielle Zersetzung verglichen mit Holzkohle, wobei die Nährstoffabgabe unter tropischen und subtropischen Bedingungen rascher erfolgte als unter gemäßigten.

Aufgrund der hohen Porosität von Biokohle wird vermutet, dass durch Einbringen von Biokohle in den Boden dessen Wasserrückhaltevermögen und damit auch der Rückhalt von im Bodenwasser gelösten Nährstoffen erhöht werden kann (MAJOR ET AL., 2009). Das Wasserrückhaltevermögen im Boden ist von der Bodenart und daher von der Porengrößenverteilung abhängig. In den Feinporen ($< 0,2 \mu\text{m}$) kann aufgrund ihrer Kapillarität mehr Wasser zurückgehalten werden als in größeren Poren, wodurch schluffige und lehmige Böden verglichen mit sandigen Böden mehr Wasser speichern können. Allerdings ist Wasser in den Feinporen aufgrund der hohen Wasserspannung meist nicht pflanzenverfügbar (BLUME UND BRÜMMER, 2010).

Die mittels BET (Brunauer, Emmet und Teller-Gleichung) bestimmbare Oberfläche von Black Carbon und das Gesamtporenvolumen nehmen mit zunehmender Temperatur zu (BORNEMANN ET AL., 2007, JAMES ET AL., 2005, CHUN ET AL., 2004). Abhängig vom Ausgangsmaterial gibt es eine kritische Temperatur, bei der die Zunahme sprunghaft erfolgt. (BORNEMANN ET AL., 2007). BORNEMANN ET AL. (2007) maßen z.B. für Holzkohle von *Eucalyptus camadulensis* einen Anstieg des Gesamtporenvolumens um eine Zehnerpotenz bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Ebenso nimmt der Anteil an Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$) mit steigender Pyrolysetemperatur zu (BORNEMANN ET AL., 2007, JAMES ET AL., 2005). BORNEMANN ET AL. (2007) ermittelten bei einer Pyrolysetemperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Mikroporenanteil von 90 %, bei 450°C einen Mikroporenanteil von 17 %. Die Zunahme der Oberfläche mit der Pyrolysetemperatur ist aber nach oben hin limitiert. JAMES ET AL. (2005) und CHUN ET AL. (2004) beobachteten für Birkenholz (*Betula pendula*) sowie Ernterückstände von Weizen (*Triticum aestivum*) nach Erreichen eines Maximalwertes eine sprunghafte Abnahme der Oberfläche mit weiter steigender Temperatur, was CHUN ET AL. (2004) auf die Zerstörung von zuvor gebildeten Poren zurückführten. PULIDO-NOVICIO ET AL. (2001), GUO UND CHONG LIA, (1998) und BROWN ET AL. (2006) geben für Holzkohle eine Temperatur zwischen $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ an, bei der die maximale Oberfläche erreicht wird.

Der Einfluss von Holzkohle auf Böden mit unterschiedlicher Körnung wurde von TRYON (1948) untersucht, der einen erhöhten Wasserrückhalt mit steigender Holzkohlebeigabe für sandige Böden, einen gleich bleibenden für lehmige Böden und einen abnehmenden für tonige Böden feststellte (Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7: Auswirkungen der Holzkohlebeigabe auf das verfügbare Bodenwasser je nach Bodenart (modifiziert nach TRYON (1948))

	Holzkohlebeigabe (%)			
	0	15	30	45
	Verfügbares Bodenwasser (%)			
Sand	6,7	7,1	7,5	7,9
Lehm	10,6	10,6	10,6	10,6
Ton	17,8	16,6	15,4	14,2

LEHMANN ET AL. (2003) beobachteten in Laborversuchen mit tropischen Ferrasolen keinen erhöhten Wasserrückhalt durch die Holzkohle, wodurch sie den beobachteten Nährstoffrückhalt auf die Adsorption an der Holzkohle zurückführen. BECK ET AL. (2011) hingegen stellten ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen für mit Biochar versetzte Böden fest. NGUYEN UND LEHMANN (2009) untersuchten die Wasserkapazität einer Sand / BC-Mischung, wobei sie für bei 350 °C pyrolysierte Biomasse eine höhere Wasserkapazität feststellten als für bei 600 °C pyrolysierte, was mit der oben beschriebenen Zerstörung von Poren bei Erreichen einer bestimmten Temperatur zusammenhängen könnte.

In einem gänzlich anderen Zusammenhang beschäftigten sich BECK ET AL. (2011) mit dem Wasser- und Nährstoffrückhaltevermögen von Biokohle. Sie untersuchen Menge und Qualität des Abflusses von begrünten Hausdächern, wobei sie dem verwendeten Bodensubstrat 7 Gew. % einer im Handel erhältlichen Biokohle-Mischung, die unter anderem 30 % pyrolysierte Autoreifen enthält, beimengten. Sie stellten sowohl für unbewachsene als auch mit Gras (*Lolium perenne*) bewachsene Dächer einen deutlich geringere Menge an Nitrat und Phosphat sowie des gesamten organischen Kohlenstoffs im Sickerwasser fest, der gesamte anorganische Kohlenstoff wurde durch die Biokohle-Zugabe nicht beeinflusst. In mit dem Dickblattgewächs *Sedum hispanicum* bewachsenen Dächern veränderte sich der Phosphat-Gehalt im Sickerwasser hingegen nicht, der Nitratgehalt nahm sogar zu.

2.2.5 Einfluss von Black Carbon auf das Pflanzenwachstum

Mittels Pflanzversuchen wird versucht, nähere Erkenntnisse über die Auswirkungen der im Boden enthaltenen Menge an Black Carbon zu erlangen um Aussagen über pflanzenverträgliche sowie –schädliche Zugabemengen treffen zu können.

LEHMANN ET AL. (2003) stellten einen positiven Einfluss von Holzkohle (nicht näher spezifiziert) auf die Biomasse von Augenbohnen (*Vigna unguiculata*) fest. Die beigegebenen Mengen waren dabei je 10 und 20 Gewichtsprozent fein gemahlene Holzkohle (~ 1 mm) sowie 20 Gewichtsprozent grobe (~ 20 mm) Holzkohle. Sowohl die oberirdische als auch die unterirdische Biomasse nahmen mit steigendem Holzkohleanteil zu. Auch die Nährstoffaufnahme wurde durch die Kohlezugabe verändert. In den Blättern fanden sich verglichen mit der Referenz (0 % Kohle) höhere Konzentrationen von P, K, Ca, Zn und Cu während N, Mg und Mn abnahmen. LEHMANN ET AL. (2003) erklärten dies mit der Nährstoffzufuhr durch die Holzkohlebeigabe. Die Korngröße der Holzkohle hatte dagegen kaum einen Einfluss

auf die Nährstoffaufnahme sowie die Biomasseproduktion. Ein negativer Effekt wurde von DEENIK ET AL. (2010) in Pflanzversuchen mit Holzkohle aus Schalen von Macadamia-Nüssen beobachtet. Holzkohle wurde in 0, 5, 10 und 20 Gewichtsprozent einem fruchtbaren vulkanischen Boden zugegeben und die Trockenmasse von Kopfsalat (*Lactuca sativa*) und Mais (*Zea mays*) ermittelt. Dabei wurde für die beiden höchsten Prozentsätze eine signifikante Abnahme der Trockenmasse im Vergleich mit einer 0 %-Kohle-Referenz erhoben. Die 5 %-Variante unterschied sich nicht signifikant von der Referenz. Für die 20 %-Variante stellten sie – ebenfalls konträr zu LEHMANN ET AL. (2003) – eine geringere Nährstoffaufnahme von N, P, K, Fe, Zn, Cu und B fest. Im Bodenmaterial hingegen stieg durch die Holzkohlezugabe der Gesamt-N-Gehalt an. Da der N-Gehalt in den Pflanzen selbst nicht zunahm, vermuteten DEENIK ET AL. (2010) eine durch die Holzkohlezugabe bedingte Hemmung der N-Verfügbarkeit für die Pflanzen. Die Zugabe von Holzkohle in einen wenig fruchtbaren Boden führte ebenso zu einer geringeren Trockenmasse und einer Reduktion der N und P Aufnahme.

Eine Hemmung der Biomasseproduktion ab einer kritischen Menge an Holzkohle stellten auch RONDON ET AL. (2007) fest. In Pflanzversuchen wo dem Bodenmaterial 0, 3, 6 und 9 % Holzkohle beigemischt wurden, stieg die Biomasse von Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) bis zu einer Zugabe 6 % an. Bei 9 % nahm sie wieder auf den Ausgangswert ab.

DEENIK ET AL. (2010) untersuchten den Einfluss der in der Holzkohle enthaltenen flüchtigen Stoffe, die mit zunehmender Pyrolysetemperatur abnehmen (ANTAL UND GRØNLI, 2003), auf die Biomasseentwicklung von Mais (*Zea mays*) sowie auf die Keimfähigkeit von Mais und Rettich (*Raphanus sativus*). Für Holzkohle mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Stoffen wurde verglichen mit reinem Boden ein negativer Effekt auf die Biomasse festgestellt. Holzkohle mit einem geringen Anteil an flüchtigen Stoffen zeigte keine Auswirkungen auf die Biomasse. Die Keimtests zeigte eine Abhängigkeit der Keimung von der Pflanzenart. Bei beiden Arten wurde eine 100%ige Keimung festgestellt, das Wurzelwachstum von Rettich verringerte sich aber durch Holzkohle mit hohem flüchtigem Anteil um mehr als 50 % verglichen mit der Referenz. Das Wurzelwachstum von Mais wurde dagegen nicht beeinflusst. In Inkubationsversuchen wurde weiters der Effekt des Anteils an flüchtigen Stoffen auf die N-Mineralisierung und die mikrobielle Aktivität untersucht. Dabei wurde bei der Zugabe von Kohle mit hohem Anteil an flüchtigen Stoffen ein deutlicher Rückgang des NH_4^+ -N-Gehaltes gemessen. Die mikrobielle Atmung zeigte dagegen einen starken Anstieg auf mehr als das Doppelte der Referenz. DEENIK ET AL. (2010) folgerten daraus, dass die verstärkte N-Immobilisierung durch Mikroorganismen bei Holzkohle mit hohem Anteil an flüchtigen Stoffen ein wichtiger Grund für das sinkende Pflanzenwachstum ist.

Der Unterschied zwischen im Labor hergestellter Holzkohle (Ausgangsmaterial *Pinus ponderosa* und *Pseudotsuga menziesii*, Temperatur 350 °C) und durch Waldbrände entstandener Holzkohle, von der angenommen werden konnte, dass ihr dasselbe Ausgangsmaterial zugrunde liegt, wurde von GUNDALE UND DELUCA (2007) untersucht. Dabei beobachteten sie in Wachstumstests bei einer Zugabe von 2 Gew.% im Labor hergestellter Kohle eine geringere Biomasse im Vergleich mit der Referenz (keine Kohlebeimengung), für durch Waldbrände entstandene Holzkohle hingegen eine höhere Biomasse mit zunehmendem Holzkohleanteil (0 – 10 Gew.%). Daraus schlossen sie, dass im Labor hergestellte Holzkohle die Eigenschaften von natürlich entstandener Holzkohle nicht adäquat repräsentieren kann.

2.3 Holzkohleproduktion

Holzkohle wird durch die gesteuerte thermochemische Umwandlung vom festen Primärenergieträger Holz in den festen, energiereicheren Sekundärenergieträger Holzkohle erzeugt. Dabei finden je nach Verfahren einer oder mehrere der Prozesse Verbrennung, Vergasung und pyrolytische Zersetzung statt (KALTSCHMITT, 2001). Diese werden im folgenden Abschnitt allgemein für die thermochemische Umwandlung von Biomasse nach KALTSCHMITT (2001) und BASU (2010) beschrieben.

Verbrennung bezeichnet die Oxidation von in der Biomasse enthaltenem Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser unter Freisetzung von Energie. Dabei wird dem Prozess ausreichend Sauerstoff für die vollständige Oxidation aller oxidierbaren Bestandteile des Brennstoffes zur Verfügung gestellt.

Bei der Vergasung wird dem festen Bioenergieträger weniger Sauerstoff als für die vollständige Oxidation erforderlich ist, zugeführt. Dabei entstehen brennbare Produktgase (CO , CH_4 , ...) mit höherem Heizwert, die anschließend weiter aufoxidiert werden können, sowie Wärme. Damit die Vergasung stattfinden kann, ist die Zufuhr von Wärme erforderlich. Diese kann entweder durch eine Teilverbrennung des Brennmaterials oder indirekt durch Wärmeübertragung erfolgen.

Die pyrolytische Zersetzung ist ein thermochemischer Prozess, bei dem der Reaktion (im Unterschied zum Verbrennungs- sowie zum Vergasungsprozess) kein Sauerstoff zugeführt wird. Trotz Luftabschluss können jedoch durch die Freisetzung von in der Biomasse enthaltenem Sauerstoff auch oxidative Prozesse stattfinden. Die für die Pyrolyse notwendige Wärmeenergie muss von außen zugeführt werden. Endprodukte der Pyrolyse sind feste, flüssige sowie gasförmige Stoffe, deren jeweiliger Anteil von den Prozessbedingungen abhängt. Der feste Rückstand wird dabei als Kohle oder Pyrolysekoks, der flüssige als Pyrolyseöl und der gasförmige als Syngas bezeichnet, ihr Verhältnis in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess ist in Tabelle 2.8 dargestellt.

Tabelle 2.8: Typischer Ertrag an flüssigen, festen und gasförmigen Produkten bei Pyrolyse und Vergasung von Holz (Referenz = trockenes Holz) (BRIDGWATER, 2007)

<i>Methode</i>	<i>Prozessbedingungen</i>	<i>Pyrolyseöl</i>	<i>Kohle</i>	<i>Syngas</i>
		%		
Schnelle Pyrolyse	Moderate Temperatur, um 500°C, kurze Verweildauer des heißen Dampfes ~ 1 Sekunde	75	2	13
Intermediäre Pyrolyse	Moderate Temperatur, um 500°C herum, mittlere Verweildauer des heißen Dampfes ~ 10-20 Sekunden	0	20	30
Langsame Pyrolyse (Verkohlung)	Geringe Temperatur, um 400°C herum, sehr lange Verweildauer der Feststoffe	30	35	35
Vergasung	Hohe Temperatur, um 800°C herum, lange Verweildauer des Dampfes	5	10	85

2.3.1 Ausgangsmaterialien

Die Ausgangsmaterialien für die Kohleproduktion sind vielfältig. Sämtliche Stoffe organischer Herkunft, d.h. kohlenstoffhaltige Materie, sind dafür geeignet. Dazu zählen nicht nur Pflanzenmaterial oder Holz, sondern auch Abfälle wie Bioabfall, Rückstände aus der Papierindustrie, Schlachtabfälle oder Klärschlamm. Diese Materialien werden unter dem Begriff Biomasse zusammengefasst. Aber auch die Möglichkeit der Pyrolyse von kommunalem Abfall (MALKOW, 2004), WEEE – waste electrical and electronic equipment (DE MARCO ET AL., 2008) oder Autoreifen (SHARMA ET AL., 2000) als alternative Verwertungsmethode ist Gegenstand von Untersuchungen. Während bei der Pyrolyse von Biomasse vor allem die Einbringung des festen Pyrolyserückstandes in den Boden im Vordergrund steht, liegt das Augenmerk bei der Pyrolyse von anderen organischen Abfällen auf der energetischen Nutzung der Pyrolyseprodukte (Kohle, Pyrolyseöl, Syngas).

2.3.2 Herstellungsverfahren

Die für die Produktion von Holzkohle verwendeten Verfahren können nach der Bereitstellung der zur Verkohlung notwendigen Wärmeenergie unterschieden werden (ANTAL UND GRØNLI, 2003, KALTSCHMITT, 2001):

- Interne Wärmequelle
- Externe Wärmequelle
- Spülgasverfahren

2.3.2.1 *Interne Wärmequelle*

Die Wärmeenergie wird durch die Verbrennung eines Teils des zu verkohlenden Holzes bereitgestellt. Diese Methode ist damit kein reiner Pyrolyseprozess, da ein Teil des Holzes unter Sauerstoffzufuhr verbrannt wird, um die für die Pyrolyse des restlichen Materials notwendige Hitze zu produzieren. Sie entspricht daher eher einer Mischung aus Pyrolyse und Vergasung (BROWN, 2009, KALTSCHMITT, 2001). Sie wird hauptsächlich in der traditionellen Holzkohleherstellung verwendet, da die Kohleausbeute aufgrund der Verbrennung eines Teils des Materials relativ gering ist. KALTSCHMITT (2001) gibt sie mit 20-25 %, VAMVUKA (2011) mit 10-15 % – jeweils bezogen auf die Trockenmasse des eingesetzten Holzes – an. Da bei dieser Methode keine Fassung der Pyrolysegase stattfindet, stellt sie im Vergleich zu den beiden anderen Methoden eine erhebliche Umweltbelastung dar, vor allem, da besonders in Entwicklungs- und Schwellenländern der Großteil der Holzkohle nach wie vor auf diese Weise hergestellt wird. In unseren Breiten wird die traditionelle Holzkohleherstellung als Meilerverfahren bezeichnet (Kapitel 2.3.3).

2.3.2.2 *Externe Wärmequelle*

Dieses Verfahren wird auch als Retortenverfahren bezeichnet. Hierbei wird das Holz in einen Behälter eingebracht, der durch die Verbrennung von Pyrolysegasen extern beheizt wird. In den meisten Fällen läuft das Verfahren in einem geschlossenen System kontinuierlich ab, d.h. nach einer Anlaufphase, in der externe Energie zugeführt werden muss, deckt die Verbrennung der Pyrolysegase den notwendigen Bedarf an Wärmeenergie (KALTSCHMITT, 2001). Übliche Verfahren sind z.B. die Van

Marion Retortenverkohlung (VMR). Die VMR-Anlage wird im Batch-Betrieb gefahren. Sie besteht aus zwei Retorten, in die das Kohlgut eingebracht wird, sowie einer zentralen Brennkammer. In der Brennkammer werden die durch die exotherme pyrolytische Reaktion in einer Retorte entstehenden brennbaren Gase verbrannt und der zweiten Retorte, die mit frischem Kohlgut befüllt ist, zugeführt. Sobald sich in der zweiten Retorte brennbare Gase bilden, wird die fertige Holzkohle aus der ersten Retorte entfernt und durch frisches Material ersetzt. Die Holzkohleausbeute wird mit 30-32 % angegeben, die Dauer des Verkohlungsprozesses mit 8-12 h bei einem Retortenvolumen von je 4,5 m³ (ANTAL UND GRØNLI, 2003).

2.3.2.3 Spülgasverfahren

Beim Spülgasverfahren wird ein inertes, heißes Spülgas durch das zu verkohlende Material geleitet. Das verwendete Spülgas sind dabei meist Abgase aus der Verbrennung von Pyrolysegasen, die mittels Gaswäsche gereinigt, über einen Wärmetauscher erhitzt und anschließend in das Kohlgut eingeleitet werden (KALTSCHMITT, 2001). Zwei übliche Verfahren sind das Reichert- bzw. Degussa-Verfahren sowie das SIFIC- und das Lambiotte CISR-Verfahren. Das Reichert-Verfahren wird wie die VMR-Anlagen im Batch-Betrieb gefahren, wobei jede Retorte ein Fassungsvermögen von ca. 100 m³ hat. Ist die Retorte befüllt, wird Spülgas von oben eingeleitet, wodurch das Material getrocknet und erhitzt wird. Nach 16-20 h ist der Verkohlungsprozess abgeschlossen (VAMVUKA, 2011). ANTAL UND GRØNLI (2003) geben eine Kohleausbeute von 34 % für Birkenholz an. Als Nebenprodukte können in diesem Verfahren Räuchergeschmacksstoffe für die Lebensmittelindustrie sowie Rohholzzessig für die Elektronikindustrie gewonnen werden (VAMVUKA, 2011). Das SIFIC- und das Lambiotte CISR-Verfahren sind sehr ähnlich aufgebaut. In beiden Verfahren wird die Retorte kontinuierlich beschickt. Das Spülgas wird im unteren Drittel eingeleitet und strömt nach oben durch das Kohlgut, wo es gemeinsam mit dem gebildeten Pyrolysegas abgezogen wird. Die Holzkohle wird an der Retortenunterseite abgezogen (KALTSCHMITT, 2001).

2.3.3 Traditionelle Kohleproduktion in Meilern

Die Köhlerei ist seit alters her ein Handwerk von großer Bedeutung, da mit Holzkohle höhere Temperaturen erzielt werden können als mit Holz, was insbesondere bei der Erz-, aber auch bei der Glasverhüttung von großer Wichtigkeit war. Die Holzkohleproduktion fand daher häufig in der Nähe von Erzverhüttungsstätten statt (KLEMM, 2003). Mit dem Aufkommen der Gewinnung von fossiler Kohle und dem Sinken der Transportkosten durch die Eisenbahn, verlor die Holzkohle an Bedeutung (GEMEINDE ROHR IM GEBIRGE, S.A.). Heute wird mittels Köhlertechnik hergestellte Holzkohle hauptsächlich als Grillkohle genutzt.

Bei der Kohleproduktion in Kohlemeilern können 3 Typen unterschieden werden (KLEMM, 2003):

- Grubenmeiler
- Rundmeiler
- Langmeiler

Unabhängig vom Meilertyp muss der Platz, an dem der Meiler aufgestellt wird, eben und trocken sein. Vor Aufbau des Meilers wird er mit Lehm ausgeschlagen. Vor Einbau in den Meiler muss das zur Kohleherstellung verwendete Holz ca. 1 Jahr trocknen (GEMEINDE ROHR IM GEBIRGE, S.A.).

Grubenmeiler

Die Grubenkohlung ist die älteste Produktionstechnik. Dabei wird das Holz in eine Grube geworfen, angezündet und mit Erde abgedeckt, nach ca. 8h kann die fertige Holzkohle entnommen werden. Bei dieser Methode werden hauptsächlich Äste, Prügel- und Reisigholz – also minderwertiges Holz – verwendet (KLEMM, 2003).

Rund- und Langmeiler

Grundprinzip der Rund- und Langmeilerverkohlung ist es das Holz so dicht wie möglich zu schichten und mit einer beweglichen, feuerfesten Decke luftdicht abzuschließen. Anschließend wird der Meiler angezündet und die Verkohlungs-hitze mittels der vom Köhler/von der Köhlerin gestochenen Luftzugslöcher nach bestimmten Regeln durch den Holzstoß geleitet. Dabei soll nur die Menge an Holz verbrennen, die notwendig ist, um ausreichend Hitze für den Verkohlungsprozess zu produzieren. Weiters ist es wichtig, Holzarten zu verwenden, die eine annähernd gleiche Verkohlungsdauer haben (AST, 2000).

Bei Rundmeilern wird das Holz rund um eine Richtstange aufgeschichtet. Hat der Meiler die gewünschte Größe erreicht (8-10 m Durchmesser, rund 3 m Höhe), wird er zuerst mit Reisig und anschließend mit Lösch (ein Gemisch aus Erde, Kohlestaub und kleinen Kohlenstückchen) abgedeckt und über einen Zündkanal gezündet (EKV, 2008). Der Produktionsprozess dauert 1-3 Wochen und wird vom Köhler/von der Köhlerin ständig kontrolliert. Der Ablauf dieses Prozesses wird für den Langmeiler detailliert beschrieben, für den Rundmeiler verläuft er nahezu ident.

Langmeiler traten gleichzeitig mit Rundmeilern auf (KLEMM, 2003). Sie unterscheiden sich von Rundmeilern durch ihre Form, ihr Abbrennverhalten und das verwendete Holz, da bei Langmeilern hauptsächlich Baumstämme verwendet werden. Die Baumstämme werden sorgfältig zu einem Stapel geschichtet, dessen Maße von jedem Köhler/jeder Köhlerin anders gewählt werden. Sie sind stets deutlich länger als breit und die Meilerhöhe steigt von vorne bis hinten an (GEMEINDE ROHR IM GEBIRGE, S.A.; KLEMM, 2003, AST, 2000). Der Stapel wird an der Oberseite zuerst mit Reisig und dann mit Lösch abgedeckt. Um ihn auch seitlich luftdicht abzuschließen, wird ungefähr 30 cm links und rechts des Stapels eine Bretterwand aufgestellt, der Zwischenraum wird mit Lösch verfüllt. An der Vorderseite bleibt eine Öffnung frei, über die der Meiler angezündet wird und die - sobald ein Glutstock entstanden ist, verschlossen wird. Der Kohlungsprozess wird durch Anstechen der Lösch mit einem Ansticheisen gestartet, wodurch die Glut nach oben geleitet wird (GEMEINDE ROHR IM GEBIRGE, S.A., KLEMM, 2003; AST, 2000).

Der Langmeiler brennt nur langsam von vorne nach hinten ab, wobei zuerst die obere Deckfläche erfasst wird. Durch wiederholtes Einstechen mit dem Ansticheisen, die Farbe der Lösch und die Farbe des Rauches kann festgestellt werden, wie der Kohlungsprozess verläuft. Über das Verschließen alter Luftlöcher und das Öffnen von neuen wird der Prozess, der mehrere Wochen dauert, unter Kontrolle gehalten. Ist die Kohle fertig, wird sie „ausgestört“, d.h. mit einem Störhaken entnommen und in

einem Wasserbottich abgekühlt. Durch das Abbrennen von vorne nach hinten, ist es möglich ist, schon während des Brennvorganges fertige Holzkohle zu entnehmen, was einen deutlichen Vorteil gegenüber dem Rundmeiler darstellt. Der Vorteil liegt dabei nicht nur in der rascheren Verfügbarkeit, sondern auch in der besseren Qualität der Kohle, da sie nur bis sie „gar ist“ im Meiler bleibt und der in ihr angereicherte Kohlenstoff daher nicht verbrennt (GEMEINDE ROHR IM GEBIRGE, S.A.; AST, 2000).

3 Material und Methodik

Die praktischen Versuche wurden am Institut für Abfallwirtschaft an der Universität für Bodenkultur Wien durchgeführt. Die Ermittlung des Einflusses von Holzkohle auf das juvenile Pflanzenwachstum erfolgte durch Pflanzversuche mit Alexandrinerklee in Anlehnung an den Wachstumstest mit Kresse aus der Kompostverordnung (BMLFUW, 2001). Die zu prüfenden Substratmischungen bestanden dabei aus einem nährstoffarmen Bodensubstrat, welchem zwei unterschiedliche Holzkohlesorten in je zwei verschiedenen Korngrößen und mehreren prozentuellen Anteilen beigemischt wurden. Am Ende des Pflanzversuches wurde die gebildete Biomasse ermittelt und ausgewertet. Parallel dazu wurden ausgewählte Bodenparameter bestimmt sowie die Substratmischungen mittels Infrarotspektroskopie und Thermoanalyse charakterisiert. Die Auswertung der Boden- und Pflanzenparameter erfolgte mittels Statistik. Infrarotspektren und Thermoanalysedaten wurden qualitativ ausgewertet.

3.1 Material

3.1.1 Bodensubstrat

Das im Pflanzversuch verwendete Vergleichssubstrat bestand aus einer Mischung von 1 Masseanteil Fruhstorfer Erde (ein im Handel erhältliches nährstoffarmes Kultursubstrat) und 1 Masseanteil Tennismehl.

3.1.2 Kohle

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde dem Vergleichssubstrat rezente Holzkohle beigemischt, in der zweiten Versuchsreihe wurde Holzkohle aus der frühen Neuzeit als Zusatz verwendet. Die rezente Holzkohle wurde von einem Köhler bezogen, der Holzkohle in Langmeilertechnik produziert, wie sie in der frühen Neuzeit üblich war. Bei jeder der beiden im Versuch verwendeten Holzkohlearten wurden zwei verschiedene Korngrößen betrachtet. Korngröße „grob“ beinhaltete dabei Kohle von 2 - 8 mm, Korngröße „fein“ Kohle < 0,63 mm (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Fraktion < 0,63 mm (links), Fraktion 2-8 mm (rechts), Maßstab in cm

3.1.2.1 *Neuzeitliche Holzkohle*

Die neuzeitliche Holzkohle wurde im Zuge einer Begehung archäologischer Köhlerstätten von DI Tintner und Dr. Smidt mit der Archäologin Dr. Klemm in der Umgebung von Eisenerz gefunden. Laut Auskunft von Dr. Klemm deutet die Fundstätte darauf hin, dass die Kohle aus einem Langmeiler der Neuzeit stammt.

Die eingesammelte neuzeitliche Holzkohle wurde mittels Trockensiebung in die Fraktionen < 0,63 mm, 0,63 - 2 mm, 2 - 4 mm, 4 - 8 mm und > 8 mm aufgetrennt. Bei visueller Betrachtung waren deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen erkennbar. Bei den gröbereren Fraktionen war die Holzkohle deutlich erkennbar und Verunreinigungen durch größere Aststücke bzw. Steine konnten händisch aussortiert werden. An der neuzeitlichen Holzkohle anhaftende Verunreinigungen wurden nicht entfernt um die Struktur der Holzkohle nicht zu zerstören. Die Fraktion < 0,63 mm aus der Trockensiebung wurde nicht weiter für den Versuch verwendet, da der Anteil an Verunreinigungen gegenüber der Holzkohle überwog.

Die im Versuch verwendete Korngröße „grob“ (2 – 8 mm) wurde durch Mischung der Korngrößen 2 - 4 mm sowie 4 - 8 mm, sowie durch Zerkleinerung und Trockensiebung der Korngröße > 8 mm hergestellt. Die Korngröße „fein“ wurde durch Aufmahlen der Fraktion 0,63 - 2 mm in der Scheibenschwingmühle auf < 0,63 mm und der Zugabe des bei der Zerkleinerung der Fraktion > 8 mm anfallenden Siebdurchganges < 0,63 mm hergestellt. Gegenüber der groben Fraktion unterschied sich die Fraktion 0,63 - 2 mm in ihrer Konsistenz, da diese nicht nur aus Kohle, sondern auch aus anhaftenden Verunreinigungen bestand. Die neuzeitliche Holzkohle erwies sich als allgemein als brüchig und zerfiel leicht in kleinere Partikel.

3.1.2.2 Rezente Holzkohle

Die im Versuch verwendete rezente Holzkohle stammte aus dem Köhlerbetrieb von Herrn Peter Wieser aus Rohr im Gebirge, der sie dankenswerterweise für Forschungszwecke zur Verfügung stellte. Er produziert Holzkohle nach wie vor auf traditionelle Art in Langmeilern.

Da seine Produktionsweise jener der Neuzeit entspricht, war es möglich, durch Vergleich der Auswirkungen auf das Pflanzenwachstum indirekt den Effekt der Alterung auf die Eigenschaften von Holzkohle zu untersuchen.

Die rezente Holzkohle wurde in großen, nicht verunreinigten Kohlestücken angeliefert. Verglichen mit der neuzeitlichen Holzkohle war sie deutlich weniger brüchig. Die Korngröße „grob“ wurde durch manuelle Zerkleinerung mittels Hammer und anschließender Abtrennung der gewünschten Fraktionen durch Trockensiebung hergestellt. Bei der Korngröße „fein“ wurden manuell auf < 8mm zerkleinerte Holzkohlestücke mit der Scheibenschwingmühle auf < 0,63 mm vermahlen. Zusätzlich wurde auch der Siebdurchgang < 0,63 mm der anderen Fraktionen beigemischt. Im Unterschied zur fein gemahlene neuzeitlichen Holzkohle hatte die fein gemahlene rezente Holzkohle eine pulvrige Konsistenz.

3.1.3 Pflanze

Für den Wachstumstest wurde Alexandrinerklee (*Trifolium alexandrinum*) verwendet. Alexandrinerklee gehört zu der Familie der Leguminosen. Diese sind in der Lage Luftstickstoff zu binden, da ihre Wurzelknöllchen eine Symbiose mit Rhizobien (stickstofffixierenden Bakterien) eingehen. Stickstoff ist das pflanzliche Hauptnährelement mit dem höchsten Gehalt in der Pflanzensubstanz (gefolgt von K, Ca, Mg, P und S). Er ist häufig ein ertragslimitierender Faktor, da er nur in geringen Mengen in der mineralischen Bodensubstanz vorkommt (BLUME UND BRÜMMER, 2010). Durch die Verwendung von Alexandrinerklee konnte ein Stickstoffmangel ausgeschlossen werden, da er als Leguminose den benötigten Stickstoff aus der Luft bezieht.

Am Ende der Versuchsdauer wurden die gebildete Biomasse sowie die von den Pflanzen erreichte phänologische Stufe erhoben. Phänologische Stufen geben Entwicklungsstufen der Pflanzen, also das Erscheinen von neuen Funktionen wie Blattentfaltung, Blüten, etc. an und gliedern den Lebensablauf von Pflanzen damit in biologisch eindeutige Abschnitte, deren zeitliches Auftreten weitgehend von Witterung und Klima bestimmt wird. In phänologischen Karten bzw. Kalendern wird die Veränderung des zeitlichen Auftretens der verschiedenen Stufen an einzelnen Orten aufgezeichnet, wodurch die Auswirkungen von sich ändernden klimatischen Bedingungen auf die Entwicklung der Pflanzen sichtbar werden (SEYFERT, 1960). Für die Auswertung dieser Untersuchungen wurde der 11-teilige phänologische Aufnahmeschlüssel für Blütenpflanzen (Untergruppe Kräuter) nach DIERSCHKE (1989) verwendet.

3.2 Pflanzversuch

3.2.1 Versuchsplanung

Vor Beginn des Wachstumstests wurde eine statistische Versuchsplanung durchgeführt, um den erforderlichen Stichprobenumfang je Faktorkombination zu ermitteln, der zur Überprüfung der aufgestellten Hypothesen notwendig ist.

3.2.1.1 Hypothesenprüfung

Die Hypothesenprüfung ermöglicht es, die empirisch erhobenen Daten mit den aufgestellten Theorien (Hypothesen) zu vergleichen. Grundprinzip ist dabei, dass eine aufgestellte Hypothese (Alternativhypothese H_A) einer Nullhypothese H_0 , gegenübergestellt wird, wobei die Nullhypothese besagt, dass der in H_A aufgestellte Zusammenhang nicht zutrifft. Dabei sind zwei Arten von Fehlern möglich:

- Fehler 1. Art (α -Fehler): H_0 wird verworfen, obwohl sie richtig wäre
- Fehler 2. Art (β -Fehler): H_0 wird fälschlicherweise angenommen

Die beiden Fehler werden auch als Irrtumswahrscheinlichkeiten bezeichnet. Bei der Ermittlung der Fehlerwahrscheinlichkeiten wird von einer Normalverteilung ausgegangen (BORTZ, 1999). Die für die statistischen Analysen verwendeten Fehlerwahrscheinlichkeiten wurden in der statistischen Versuchsplanung festgelegt (siehe 3.2.1.2).

In SPSS® wird das Ergebnis der Hypothesenprüfung als Signifikanz angegeben. Ist diese kleiner als die vorgegebene Irrtumswahrscheinlichkeit, wird H_0 verworfen.

3.2.1.2 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung erfolgte mit dem Modul ANOV (Abkürzung für Analysis of variances) der Software CADEMO®, da aufgrund des nominalen Charakters der unabhängigen Faktoren und des metrischen Charakters der abhängigen Variablen die Auswertung des Wachstumstests mittels dreifacher Varianzanalyse erfolgte. Es wurde eine Normalverteilung der untersuchten Variablen vorausgesetzt.

Die Fehlerwahrscheinlichkeiten α und β wurden jeweils mit 0,05, die Mindestgenauigkeit mit der einfachen Standardabweichung ($s^2 = 1$, $d = 1$) festgelegt.

Die betrachteten Faktoren waren

- Faktor A: „Alter“ = Alter der Holzkohle mit 2 Abstufungen („rezent“ / „alt“)
- Faktor B: „Korngröße“ = Korngröße der Holzkohle mit 2 Abstufungen („fein“ / „grob“)
- Faktor C: „Prozent“ = prozentueller Anteil Holzkohle mit 5 bzw. 3 Abstufungen („rezent“: 0 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %; „alt“: 0 %, 5 %, 30 %)

Die statistische Versuchsplanung ergab damit eine mindestens erforderliche Anzahl von 3 Stichproben je Faktorkombination.

3.2.2 Versuchsdurchführung

3.2.2.1 Modifikationen

Der Wachstumstest zur Ermittlung des Einflusses der Holzkohle auf das Pflanzenwachstum wurde in Anlehnung an den Kressetest aus Anlage 5, Abs. 3.9.1. der Kompostverordnung (BMLFUW, 2001) durchgeführt. Die vorgenommenen Modifikationen bezogen sich auf

- die verwendete Pflanze – es wurde Alexandrinerklee anstelle von Gartenkresse verwendet (siehe Kapitel 3.1.3). Das Tausendkorngewicht von Alexandrinerklee beträgt nach IANNUCCI (2004) 2,52 g. Für das verwendete Saatgut wurde in eigener Messung ein Wert von 3,3 g ermittelt.
- die Bewässerung – es wurde auf die Verwendung eines Gießröhrchens verzichtet, das Substrat wurde durch Überbrausen mit einer Gießkanne gesättigt.
- die Versuchsdauer wurde auf 46 Tage ausgedehnt anstelle von 9-11 Tagen beim Kressetest

Der Wachstumstest mit Kresse nach der Kompostverordnung ist ein reiner Keimtest, d.h. es wird die Hemmung der Keimung durch das Material getestet. Bei dem im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Wachstumstest, sollte nicht nur die Keimhemmung, sondern auch die Auswirkung der Kohlebeigabe auf die juvenile Entwicklung der Pflanze untersucht werden. Aus diesem Grund wurde die Versuchsdauer des Wachstumstests so gewählt, dass eine fortgeschrittene Entwicklung der Blätter beobachtet werden konnte.

3.2.2.2 Versuchsaufbau

Der Wachstumstest wurde auf dem für Wachstumstests verwendeten Versuchstisch durchgeführt. Dieser ist an zwei Seiten von einer Fensterfront umschlossen, wobei eine Seite nach NNO, die andere Seite nach OSO ausgerichtet ist. Oberhalb des Tisches befinden sich Leuchtstoffröhren, die über eine Zeitschaltuhr gesteuert werden und von 5 – 21 h eingeschaltet sind.

Aus Platzgründen wurde der Wachstumstest in zwei zeitlich getrennten Versuchsreihen durchgeführt. Die erste Versuchsreihe wurde mit rezenter Holzkohle im Vergleichssubstrat (Versuchsreihe RK), die zweite mit neuzeitlicher Holzkohle (Versuchsreihe NK) durchgeführt.

Die Pflanzen wurden in zylinderförmigen Glasschalen, sogenannten Neubauerschalen, mit einem Durchmesser von 11 cm und einer Höhe von 5 cm angebaut. Diese wurden zuerst mit einer Wasserverteilungsschicht aus ca. 30 g Quarzsand befüllt, auf welche die Substratmischungen bis ca. 1 cm unterhalb des Randes aufgebracht wurden.

Bei Versuchsreihe RK wurden je vier verschiedene Substratmischungen (+ dem Vergleichssubstrat als Referenz) pro Korngröße untersucht. In Korngröße „grob“ wurden 5, 10, 20 und 30 Volumsprozent Holzkohle dem Vergleichssubstrat beigemischt. In Korngröße „fein“ wurde die Holzkohlezugabe auf die Masse bezogen, wobei die zugegebene Menge an feiner Holzkohle der Masse der zugegebenen Volumina der groben Holzkohle entsprach (siehe Beispiel in Tabelle 3.2). Die unterschiedliche Zugabeart wurde aufgrund des großen Dichteunterschiedes der

groben und der feinen Holzkohle gewählt. So war es möglich sowohl den Volumsanteil an grober Kohle festzulegen als auch dieselbe Masse an grober und feiner Holzkohle beizugeben.

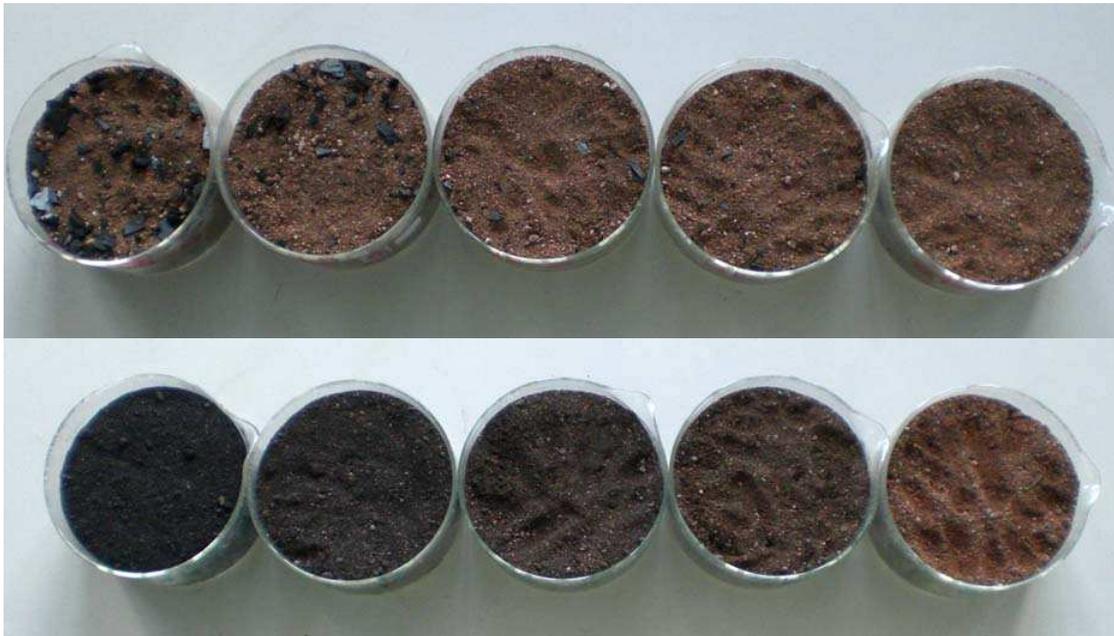


Abbildung 3.2: oben: Substratmischungen mit 30, 20, 10, 5, 0 % grober rezenter Holzkohle
unten: Substratmischungen mit 30, 20, 10, 5, 0 % feiner rezenter Holzkohle

Bei Versuchsreihe NK wurden nur je zwei verschiedene Substratmischungen (+ dem Vergleichssubstrat als Referenz) pro Korngröße untersucht, da von der neuzeitlichen Holzkohle eine geringere Menge vorhanden war. Es wurden die Mischungen mit 5 und 30 % Holzkohleanteil gewählt. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der neuzeitlichen Kohle wurden die Mischungen mit der niedrigsten und der höchsten Zugabe gewählt. Die Beimengung der Kohle erfolgte wie bei der rezenter Kohle bei der Korngröße „grob“ volumetrisch und bei „fein“ gravimetrisch.

Im Zuge der Herstellung der Substratmischungen wurde die Feuchtdichte der beiden Holzkohlen bestimmt. Die Feuchtdichte der groben neuzeitlichen Holzkohle ist mit 0,26 g/ml deutlich höher als die der groben rezenter Holzkohle mit 0,18 g/ml. Die Feuchtdichte des Bodens beträgt 0,60 g/ml. Die mittels Helium-Pyknometer gemessene Feststoffdichte der neuzeitlichen Holzkohle liegt mit 1,49 g/ml ebenfalls über jener der rezenter Holzkohle mit 1,36 g/ml.

Die in der Arbeit gewählte Form der Probenbezeichnung ist in Tabelle 3.1 erklärt.

Tabelle 3.1: Probenbezeichnung

<i>Probenbezeichnung</i>	
RK ...	rezente Holzkohle
NK ...	neuzeitliche Holzkohle
0, 5, 10, 20, 30 ...	Holzkohleanteil entsprechend dem zugegeben Volumsanteil an grober Holzkohle
G ...	Korngröße „grob“ (2 -8 mm)
F ...	Korngröße „fein“ (< 0,63 mm)

Tabelle 3.2: Beispiel der Mischungsverhältnisse für 1000 ml Substratmischung, Umrechnung von Volumen auf Gewicht mit $\rho_{\text{RK-grob}} = 0,18 \text{ g/ml}$, $\rho_{\text{NK-grob}} = 0,26 \text{ g/ml}$ und $\rho_{\text{Referenz}} = 0,60 \text{ g/ml}$

<i>Probe</i>	Volumen Holzkohle „grob“ (ml)	Volumen Bodensubstrat (ml)	Gewicht Holzkohle „fein“ (g)	<i>Probe</i>
RK-0	0	1000		RK-0
RK-5-G	50	950	9	RK-5-F
RK-10-G	100	900	18	RK-10-F
RK-20-G	200	800	37	RK-20-F
RK-30-G	300	700	55	RK-30-F
NK-0	0	1000		NK-0
NK-5-G	50	950	13	NK-5-F
NK-30-G	300	700	79	NK-30-F

Nach Anordnung der Schalen am Versuchstisch wurden 0,57 g Alexandrinerklee-Samen und danach eine ca. 0,75 cm hohe Deckschicht aus Quarzsand auf die Substratmischungen aufgebracht. Anschließend wurde mit der Gießkanne bewässert. Da Alexandrinerklee eine dunkelkeimende Pflanze ist, wurde die Versuchsanordnung bis zur Keimung mit einer schwarzen Plane abgedeckt. Nach der Keimung wurde die Plane entfernt. Während der ersten ein bis zwei Wochen wurden die Pflanzen mit einer auf einem Holzrahmen aufgespannten durchscheinenden Plane überdeckt um die Verdunstung geringer zu halten. Sobald die Pflanzen höher wuchsen, wurde auch diese Plane entfernt.

Während der gesamten Versuchsdauer wurde nach jedem Gießvorgang die Wassermenge aufgezeichnet und Unterschiede in der Wachstumshöhe erhoben.

3.2.2.3 Aufstellungsplan

Die mit den Substratmischungen befüllten Neubauerschalen wurden in einem Raster zufällig am Versuchstisch angeordnet. Zusätzlich wurden dazwischen auch leere Schalen platziert um die Verteilung der Gießmenge messen zu können. Die Anordnung für Versuchsreihe RK ist in Abbildung 3.3 dargestellt, jene für Versuchsreihe NK in Abbildung 3.5.

Aufstellungsplan Versuchsreihe rezente Kohle

Fenster NNO

	A	B	C	D	E
1	RK-0-F	RK-30-G	Leer	RK-30-F	RK-5-F
2	Leer	RK-20-G	RK-30-G	Leer	RK-30-G
3	RK-5-G	RK-0-G	RK-5-F	RK-30-F	Leer
4	RK-10-G	RK-20-F	RK-20-F	Leer	RK-10-G
5	RK-10-F	RK-10-F	Leer	RK-20-G	RK-5-G
6	RK-0-G	RK-5-F	RK-10-F	Leer	RK-0-F
7	Leer	RK-20-F	RK-20-G	RK-10-G	Leer
8	RK-5-G	Leer	RK-0-F	RK-30-F	RK-0-G

Fenster OSO

Abbildung 3.3: Aufstellungsplan Versuchsreihe RK, Zeile 3 / Spalte D und Zeile 4 / Spalte E wurden nicht ausgewertet. RK ... rezente Holzkohle, 0 – 30 ... Holzkohleanteil, F ... Korngröße „fein“, G ... Korngröße „grob“, Leer ... leere Kontrollschalen

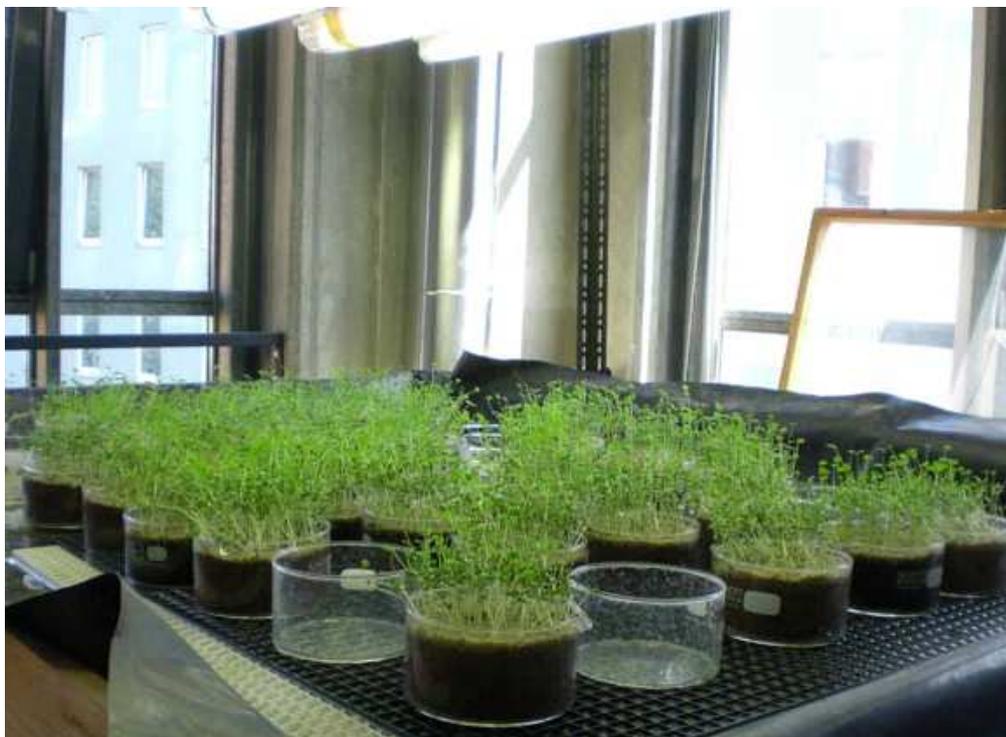


Abbildung 3.4: Versuchsanordnung Versuchsreihe RK

Aufstellungsplan Versuchsreihe neuzeitliche Kohle

		Fenster NNO				
		A	B	C	D	
1		NK-0-G	NK-0-F	NK-30-G	leer	Fenster OSO
2		leer	NK-5-F	NK-5-G	NK-30-F	
3		NK-0-G	NK-0-F	leer	NK-5-G	
4		leer	NK-0-F	NK-30-F	NK-5-F	
5		NK-30-F	leer	NK-5-G	NK-30-G	
6		NK-30-G	NK-0-G	leer	NK-5-F	

Abbildung 3.5: Aufstellungsplan Versuchsreihe NK, NK ... neuzeitliche Holzkohle, F ... Korngröße „fein“, G ... Korngröße „grob“, 0 – 30 ... Holzkohleanteil, Leer ... leere Kontrollschalen

3.2.3 Zeitplan

Die Pflanzversuche wurden im Zeitraum von August 2011 bis November 2011 durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug jeweils 46 Tage.

- *Versuchsreihe rezente Holzkohle*
 - Ansaat: 5.8.2011
 - Keimung: 7.8.2011
 - Ernte: 20.9.2011
- *Versuchsreihe neuzeitliche Holzkohle*
 - Ansaat: 7.10.2011
 - Keimung: 10.10.2011
 - Ernte: 22.11.2011

3.3 Ermittelte Parameter

Die untersuchten Parameter können in Pflanzen- und Bodenparameter unterteilt werden. Der Begriff Bodenparameter bezeichnet dabei in der Bodenkunde übliche Parameter, die von den verwendeten Substratmischungen erhoben wurden. Folgende Parameter wurden gemessen: Die Pflanzenparameter Biomasse, Individuenzahl, Wuchshöhe, Deckungsgrad, Schädigung, Blütenanzahl, Gießmenge und die Bodenparameter Volumengewicht, Wasserkapazität, Glühverlust, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Nährstoffrückhalt. Die Charakterisierung der Holzkohle und der Holzkohle-Mischungen erfolgte mittels Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie.

3.3.1 Pflanzenparameter

3.3.1.1 *Biomasse / Feuchtmasse*

Als wichtigster Pflanzenparameter wurde die (feuchte) Biomasse pro Schale in g erhoben. Dazu wurden die Pflanzen knapp oberhalb der Sandschicht abgeschnitten und sofort verwogen. In der Schale befindliche vertrocknete Pflanzen wurden einbezogen.

3.3.1.2 *Individuenzahl*

Nach Ermittlung der Biomasse wurde die Individuenzahl je Schale durch Abzählen der einzelnen Pflanzen erhoben. Hierbei wurden vertrocknete Individuen nicht gezählt.

3.3.1.3 *Wuchshöhe*

Die mittlere Wuchshöhe je Schale wurde einige Tage nach der Keimung und am Tag vor der Ernte in cm gemessen.

3.3.1.4 *Deckungsgrad*

Aufgrund der Wuchsform (siehe Abbildung 3.6) wurde der Deckungsgrad in cm² Pflanzendecke angegeben, abweichend von der üblichen Angabe in Prozent der Schalenoberfläche.



Abbildung 3.6: Wuchsform anhand eines Beispielles

3.3.1.5 *Gießmenge*

Bei beiden Serien wurde während der gesamten Versuchsdauer mithilfe der leeren Neubauerschalen in jeder Reihe die Gießmenge (in ml/Schale) und damit die Verteilung der Wassermenge während des Gießvorganges erhoben.

3.3.2 **Bodenparameter der Substratmischungen**

Für alle Proben beider Versuchsserien wurde jeder Bodenparameter jeweils im Doppelansatz bestimmt.

3.3.2.1 *Volumengewicht bzw. Feuchtdichte*

Das Volumengewicht, d.h. die Verdichtungsfähigkeit des Substrats, wurde nach Anlage 5 der Kompostverordnung (BMLFUW, 2001) ermittelt.

Dazu wurde ein 1000 ml Kunststoffzylinder mit der Substratmischung befüllt, welche unter definierten Bedingungen verdichtet wurde.

Das Volumengewicht wurde anschließend nach folgender Formel berechnet:

$$VG \text{ (kgFS/L)} = \frac{\text{Probenmasse (kg)}}{\text{Probenvolumen (L)}}$$

3.3.2.2 *Wasserkapazität*

Die Ermittlung der Wasserkapazität, d.h. das Vermögen des Substrats, Wasser gegen die Schwerkraft zu halten, erfolgte leicht modifiziert zu Anlage 5 der Kompostverordnung (BMLFUW, 2001). Die Änderung bezog sich auf die

Abmessungen der Maßrohre, in die die Proben eingebracht wurden. Der Durchmesser der verwendeten Rohre betrug 10 cm, deren Höhe 13 cm.

Die Substratmischungen wurden in die Maßrohre gefüllt und unter definierten Bedingungen verdichtet. Anschließend wurden sie über Nacht wassergesättigt und am nächsten Tag zugedeckt auf einem Sandbett 3 Stunden durch die Schwerkraft entwässert und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Berechnung der Wasserkapazität erfolgte nach der Formel:

$$\text{WK (\%TS)} = \frac{100 \cdot \text{Einwaage}_{\text{gesättigt}}}{\text{Einwaage}_{\text{trocken}}} - 100$$

3.3.2.3 *Glühverlust*

Zur Bestimmung des Glühverlustes wurden die Substratmischungen mit der Scheibenschwingmühle fein gemahlen. Der Gehalt an organischer Substanz wurde mittels Glühverlust bei 550 °C nach Anlage 5 der Kompostverordnung (BMLFUW, 2001) bestimmt.

Der Glühverlust wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{GV (\%TS)} = \frac{(\text{Einwaage}_{\text{trocken}} - \text{Einwaage}_{\text{verglüht}}) \cdot 100}{\text{Einwaage}_{\text{trocken}}}$$

3.3.2.4 *Stickstoff- und Phosphor-Rückhalt*

Exemplarisch für den Nährstoffrückhalt wurde der Rückhalt von Stickstoff und Phosphor durch die beiden verwendeten Holzkohlearten untersucht.

Es wurde der Nährstoffrückhalt von purer rezenter Holzkohle (*RK-100*), jeweils für die Fraktionen „grob“ und „fein“, untersucht. Von der neuzeitlichen Holzkohle wurde der Nährstoffrückhalt der Substratmischungen mit 5 % Holzkohle „fein“ und 30 % Holzkohle „fein“ gemessen. Ebenso wurde der Nährstoffrückhalt der Referenz bestimmt. Parallel wurde zum Vergleich der mit deionisiertem Wasser eluierbare Stickstoff und Phosphor der Proben gemessen.

Zur Bestimmung des Nährstoffrückhaltes wurde eine Salzlösung von Ammoniumchlorid und Kaliumdihydrogenphosphat, entsprechend rund 25 mg/L NH₄-N bzw. 50 mg/L PO₄-P, hergestellt. Diese Konzentrationen wurden gewählt, um bei 1facher Verdünnung in einem für die photometrische Bestimmung günstigen Messbereich zu liegen. Danach wurden die Frischproben im Verhältnis 1:10 zwei Stunden am Überkopfschüttler mit der Salzlösung vermischt und anschließend abfiltriert. Die in der abfiltrierten Salzlösung verbliebene Konzentration an NH₄-N und PO₄-P wurde photometrisch bestimmt.

Um den aus den Proben selbst eluierbaren Stickstoff und Phosphor zu bestimmen, wurden diese im Verhältnis 1:10 mit deionisiertem Wasser zwei Stunden am Überkopfschüttler vermischt und anschließend abfiltriert. Die Konzentration an NH₄-N und PO₄-P im abfiltrierten Eluat wurde photometrisch bestimmt.

Die photometrische Bestimmung wurde mit dem Photometer Hitachi U-1100 ® durchgeführt. Jede Probe wurde im Doppelsatz bestimmt.

Ammonium-Stickstoff

Die photometrische Bestimmung von $\text{NH}_4\text{-N}$ erfolgte nach der Indophenolblau-Methode nach DIN 38406 Teil 5. Dabei wird durch die Reaktion von Ammonium, Natriumsalicylat, Natriumnitroprussiat und Natriumdichlorisocyanurat eine smaragdgrüne Färbung herbeigeführt, deren Extinktion mittels Photometer bei einer Wellenlänge von 655 nm gemessen wird. Die Auswertung erfolgte über eine zuvor mittels $\text{NH}_4\text{-Standardlösung}$ ermittelten $\text{NH}_4\text{-N}$ Kalibration.

Phosphat-Phosphor

Der Phosphat-Phosphorgehalt wurde ebenfalls photometrisch bestimmt. Dabei wird die Probe mit 10prozentiger Ascorbinsäure versetzt und nach 30 Sekunden eine Molybdat-Reagenzlösung, in der die Chemikalien Schwefelsäure, Hexammoniumheptamolybdat sowie Kaliumantimon(III)-oxidtartrat gelöst sind, zugegeben. Die chemische Reaktion ruft eine Blaufärbung hervor, die bei einer Wellenlänge von 660 nm gemessen wird. Die die Auswertung erfolgte über eine mit einem $\text{PO}_4\text{-Standard}$ erstellte Kalibration.

3.3.2.5 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit

Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit wurden sowohl von den abfiltrierten Eluaten als auch von den abfiltrierten Salzlösungen bestimmt.

Der pH-Wert wurde mit dem pH-Meter WTW 531 ® gemessen, die Leitfähigkeit des Filtrats mit dem Konduktometer LF 95 ®.

3.3.3 Charakterisierung der Holzkohle und der Holzkohle-Mischungen

Die Charakterisierung der Holzkohle sowie der Holzkohle-Substrat-Mischungen erfolgte über Infrarotspektroskopie und Thermoanalyse.

3.3.3.1 Thermoanalyse

Thermoanalyse ist der Überbegriff für Analysen, die die Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Substanzen und deren Reaktionsprodukten unter kontrolliertem Temperatureinfluss untersuchen. Sie ermöglicht Aussagen über die thermische Stabilität der untersuchten Proben sowie die stattfindenden Umwandlungsprozesse.

Die Thermoanalyse wurde mit dem Gerät STA 209 CD der Firma Netzsch ® durchgeführt. STA steht für „simultane Thermoanalyse“ und bedeutet, dass bei der gleichen Probe simultan die Verfahren der Thermogravimetrie (TG) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) zur Anwendung kommen.

Bei der thermogravimetrischen Messung wird die Masseänderung der Probe mit der Temperatur (bzw. mit der Zeit) in einer kontrollierten Atmosphäre und bei einer definierten Temperaturveränderung registriert. Sie ist auf Informationen über Zerfalls- und Oxidationsreaktionen sowie auf physikalische Prozesse wie Verdampfung, Sublimation und Desorption beschränkt (OTTO, 2011, SKOOG UND LEARY, 1996).

Mit der DSC wird der Wärmestrom einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Exotherme und endotherme Reaktionen des Probenmaterials werden damit erfasst. Aus den Kurven lässt sich die Enthalpie des Materials berechnen. (SCHWEDT, 2008, SKOOG UND LEARY, 1996).

Die Thermoanalyse wurde für alle Substratmischungen der Korngröße „fein“ durchgeführt. Vor Durchführung der Thermoanalyse wurden die Proben fein gemahlen, zusätzlich gemörsert und homogenisiert. Anschließend wurden 16 mg der Probe in einen Probetiegel aus Aluminiumoxid eingewogen und bei einem Temperaturanstieg von 10 K/min von 30 bis 950°C oxidativ verbrannt. Der Gasfluss der Mischung aus Sauerstoff und Helium (20 % O₂, 80 % He) betrug 150 ml/min.

Die Berechnung der Enthalpie wurde mit der Software Proteus® der Firma Netzsch® durchgeführt. Sie erfolgte durch Integration der Fläche unter der Wärmestromkurve und einer horizontalen Basislinie zwischen 30 °C und 650 °C. Die obere Grenze wurde mit 650 °C gewählt, da hier der Carbonatzerfall einsetzt.

3.3.3.2 *Infrarotspektroskopie*

Die Infrarotspektren wurden mit dem Alpha FT-IR Spektrometer der Firma Bruker® gemessen, das die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie mit der ATR -Methode („Attenuated Total Reflectance“) anwendet. Die Auswertung erfolgte mittels der dazugehörigen Software OPUS®.

Die Infrarotspektroskopie beruht auf dem Prinzip der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Molekülen bzw. den funktionellen Gruppen der untersuchten Materie (GÜNZLER UND GREMLICH, 2003). Trifft elektromagnetische Strahlung im Infrarot-Bereich auf Moleküle, wird sie absorbiert und die Moleküle dadurch zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Die Absorption der Infrarotstrahlung beim Eindringen in die Probe wird gemessen und ergibt das Absorptionsspektrum (OTTO, 2011, SKOOG UND LEARY, 1996).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden im mittleren Infrarotbereich gemessen. Das entspricht einer Wellenzahl von 4000 – 400 cm⁻¹ bzw. einer Wellenlänge von 2,5 – 25 µm. Die Infrarotspektren wurden von den Proben der Korngröße „fein“ gemessen. Vor Durchführung der Messung wurden die Proben gemörsert und homogenisiert. Jede Messung wurde zwei- bis dreimal wiederholt und die Spektren anschließend atmosphärenkorrigiert, um den Einfluss von atmosphärisch bedingter Streustrahlung zu eliminieren. Außerdem wurden die Spektren vektornormiert. Aus den Messwiederholungen wurde jeweils ein Mittelwertspektrum gebildet. Die maximale mittlere Abweichung einer Wiederholungsserie von ihrem Mittelwert beträgt für die gemessenen Proben 1,8 %.

3.4 Auswertemethoden

Nach Beendigung des Versuches und Ermittlung aller Parameter wurden die Ergebnisse unter Verwendung des Statistikprogrammes SPSS®, Version 15.0, ausgewertet. Dabei kamen zwei Auswertemethoden zum Einsatz: die Regressionsanalyse und die Varianzanalyse.

Sowohl die Regressionsanalyse als auch die Varianzanalyse sind strukturprüfende Verfahren, d.h. Verfahren die angewandt werden, wenn bereits bekannt ist oder vermutet wird, welche Variablen auf andere Variablen einwirken. Um den vermuteten Zusammenhang zu überprüfen, werden die betrachteten Variablen in abhängige und unabhängige Variable eingeteilt und die empirisch erhobenen Daten mit der gewählten Analyseverfahren überprüft. Die Wahl der Analyseverfahren ist abhängig vom Skalenniveau der betrachteten Variablen (BACKHAUS, 2003).

3.4.1 Regressionsanalyse

Die Regressionsanalyse wird angewandt, wenn sowohl die unabhängige als auch die abhängige Variable ein metrisches Skalenniveau aufweisen. Es werden Art und Güte des Zusammenhanges zwischen den x-Werten (den unabhängigen Variablen) und den y-Werten (den abhängigen Variablen) ermittelt.

Zur Ermittlung der Art des Zusammenhangs werden die gemessenen Wertepaare in einem x-y-Koordinatensystem eingetragen und die so entstehende Punktwolke hinsichtlich eines möglichen Zusammenhangs betrachtet. Dieser Zusammenhang wird durch eine geeignete mittlere Kurve, die durch die Punktwolke gelegt wird, beschrieben. Nicht durch die Kurve erfasste Einflussgrößen bzw. zufällige Störungen, die so genannten Residuen, werden mit der Variable ε beschrieben.

$$y_i = f(x_i) + \varepsilon_i$$

In Abhängigkeit der Kurvenform wird zwischen linearer und nichtlinearer Regression unterschieden (CLAUB ET AL., 2004).

In dieser Arbeit wurde nur die einfache lineare Regression angewandt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen den x- und y-Werten durch eine Gerade der Form

$$f(x) = \beta_0 + \beta_1 \cdot x$$

beschrieben, wobei β_0 den vertikalen Abstand vom Ursprung auf der y-Achse angibt und β_1 die Steigung der Geraden. Die y-Werte ergeben sich daher in der Form

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$$

Die Ermittlung von β_0 und β_1 erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate (d.h. sie werden so bestimmt, dass die Summe der quadratischen Abweichungen der y-Werte von der Geraden möglichst klein ist).

Die Güte der Regressionsfunktion wird mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 geprüft. Dieses gibt an, wie gut sich die ermittelte Funktion an die empirischen Daten anpasst. Dazu werden die Abweichungen der empirischen Werte und der durch die Regressionsfunktion geschätzten Werte vom Mittelwert in Relation gesetzt.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^i (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^i (y_i - \bar{y})^2} = \frac{\text{erklärte Streuung}}{\text{Gesamtstreuung}}$$

Mit \hat{y}_i ... geschätzter y-Wert
 \bar{y} ... arithmetisches Mittel
 y_i ... empirischer Wert

Das Bestimmtheitsmaß kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Wenn R^2 den Wert 1 annimmt, wird die gesamte Streuung erklärt (BACKHAUS, 2003). In SPSS® wird als weiteres Gütemaß zur Prüfung der Regressionsgleichung noch der Standardfehler der Schätzung angezeigt. Der Standardfehler der Schätzung gibt die mittlere Streuung der y-Werte um die Regressionsgerade an (BORTZ, 1999).

Bei der Prüfung der Signifikanz der linearen Regression wird

H_{01} : $\beta_1 = 0$ (es gibt keine lineare Steigung, $y = \beta_0 + \varepsilon$)

H_{02} : $\beta_0 = 0$ (es gibt keinen vertikalen Abstand auf der y-Achse, $y = \varepsilon$)

gegen

H_{A1} : $\beta_1 \neq 0$ (es gibt eine lineare Steigung)

H_{A2} : $\beta_0 \neq 0$ (es gibt einen vertikalen Abstand auf der y-Achse)

getestet. Mittels der Konfidenzintervalle kann geprüft werden, ob der Steigungsparameter β_1 und das konstante Glied β_0 außerhalb von Null liegen, nur dann kann H_0 mit der Irrtumswahrscheinlichkeit α abgelehnt werden. Ist der Wert 0 nicht im Konfidenzintervall enthalten, wird der Faktor als signifikant angezeigt.

Zusätzlich zur linearen Regression wird über den im Regressionsmodell aufgestellten Zusammenhang zwischen den Variablen noch eine Varianzanalyse (siehe 3.4.2) durchgeführt um zu überprüfen, ob das Modell der linearen Regression zur Beschreibung des Zusammenhangs geeignet ist. Ist die Signifikanz der ANOVA bedeutender, erklärt sie den Zusammenhang besser als die lineare Regression.

3.4.2 Varianzanalyse

Die Varianzanalyse (ANOVA – Analysis of variances) kommt zur Anwendung, wenn die unabhängigen Variablen nominales und die abhängigen Variablen metrisches Skalenniveau aufweisen. Die unabhängigen Variablen werden als Faktoren bezeichnet, die einzelnen Ausprägungen als Faktorstufen. Die Varianzanalyse wird je nach Anzahl der Faktoren in unterschiedliche Typen unterteilt. Bei einer unabhängigen Variablen spricht man von einer einfaktoriellen Varianzanalyse, bei zwei unabhängigen Variablen von einer zweifaktoriellen Varianzanalyse usw. Werden mehr als eine abhängige Variable untersucht, spricht man von einer mehrdimensionalen Varianzanalyse. Voraussetzungen für die Varianzanalyse sind Normalverteilung des Fehlers ε sowie Varianzhomogenität (BACKHAUS, 2003).

Der Varianzanalyse liegt ein lineares Modell zugrunde, dessen allgemeine Gleichung die Form

$$y = E(y) + \varepsilon = \mu + EK(y) + \varepsilon$$

aufweist; mit $E(y)$... Erwartungs- oder Mittelwert von y
 ε ... Fehlerglied, enthält die Beobachtungsfehler; es gilt: $E(\varepsilon) = 0$
 μ ... Gesamtmittel
 $EK(y)$... Abweichung von μ innerhalb der jeweiligen Faktorstufenkombination

Die Auswertung der durchgeführten Versuche erfolgte über eine Kreuzklassifikation. Das lineare Modell hat dabei die Form (RASCH UND VERDOOREN, 2007):

$$y_{ijkn} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + w_{ij} + w_{ik} + w_{jk} + w_{ijk} + \varepsilon_{ijkn}$$

Mit y_{ijkn} ... n -te Beobachtung in der jeweiligen Faktorenstufenkombination i, j, k
 μ ... Gesamtmittel
 α_i ... Hauptwirkungen der Stufen A_i von A
 β_j ... Hauptwirkungen der Stufen B_j von B
 γ_k ... Hauptwirkungen der Stufen C_k von C
 w_{ij} ... Wechselwirkungen zwischen A_i und B_j
 w_{ik} ... Wechselwirkungen zwischen A_i und C_k
 w_{jk} ... Wechselwirkungen zwischen B_j und C_k
 w_{ijk} ... Wechselwirkungen zwischen A_i , B_j und C_k
 ε_{ijkn} ... Fehlerglied

Die Kreuzklassifikation ermöglicht es, die Wirkung von Faktoren und deren Wechselwirkungen auf Versuchsergebnisse auf ihre Signifikanz hin zu untersuchen. Dabei werden die Varianz der Stichprobenwerte innerhalb der einzelnen Stufen und die Varianz der Stufenmittelwerte betrachtet (CLAUß ET AL., 2004).

Die Signifikanz der Faktoren wurde mit einer Hypothesenprüfung ermittelt, bei der aufgrund der vorangegangenen Versuchsplanung die Fehlerwahrscheinlichkeiten α und β bekannt waren. Es wurde für jeden Faktor und alle Wechselwirkungen eine Nullhypothese formuliert, die lautete „dieser Faktor bzw. diese Wechselwirkung“ hat keinen Einfluss auf die abhängige Variable.

$$H_0 : \alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = w_{(ij)0} = w_{(ik)0} = w_{(jk)0} = w_{(ijk)0} = 0 \text{ bzw. } y_{ijkn} = \mu + \varepsilon_{ijkn}$$

Wurde die Nullhypothese verworfen, d.h. unterschieden sich mindestens zwei Faktorstufen signifikant voneinander, wurde über einen Post-Hoc-Mehrfachvergleich untersucht, auf welche Faktorstufen dies zutrifft. Dazu wurde der HSD (Honestly Significant Difference)-Test nach Tukey verwendet, der paarweise die Mittelwertdifferenzen aller Faktorstufenkombinationen vergleicht, wobei Voraussetzung ist, dass alle Mittelwerte aus der gleichen Anzahl an Messwerten berechnet wurden (RASCH UND VERDOOREN, 2007). Die Darstellung des Ergebnisses des Tukey-Tests erfolgt in so genannten „homogenen Untergruppen“, wobei sich innerhalb einer homogenen Untergruppe die Mittelwerte nicht signifikant voneinander unterscheiden. Für jede Untergruppe wird diese Signifikanz der Abweichungen der

Mittelwerte voneinander angegeben. Dieser Wert ist nur bei mehr als einem Mittelwert pro Untergruppe von Bedeutung, da die Signifikanz für Untergruppen mit einem Wert stets 1 beträgt. Im Ergebnisteil werden in den homogenen Untergruppen statt der Mittelwerte die Ober- und Untergrenzen des 95%-Konfidenzintervalles angegeben.

4 Ergebnisse

Die folgenden statistischen Tests wurden mit dem Ziel durchgeführt, den signifikanten Einfluss der einzelnen Parameter sowie deren Wechselwirkungen auf das Pflanzenwachstum herauszufinden.

4.1 Parameterwahl Pflanzversuch

Erster Schritt der Auswertung war die Auswahl des für die Beurteilung des Pflanzenwachstums geeigneten Parameters. Zur Auswahl standen die Parameter Individuenzahl und Feuchtmasse. Die Parameter Blütenanzahl und Schädigung konnten ausgeschlossen werden, da sie nur bei Versuchsreihe RK vorkamen. Der Parameter Wuchshöhe war bei allen Faktorkombinationen annähernd gleich verteilt, weshalb er ebenfalls ausgeschlossen wurde.

Mittels Korrelationsanalyse wurde für jede Versuchsreihe die Güte des Zusammenhanges zwischen den beiden Parametern Feuchtmasse und Individuenzahl ermittelt. Eine hohe Güte des Zusammenhangs bedeutet, dass die Gleichwertigkeit der beiden Parameter gegeben ist und damit die Substitution des einen durch den anderen möglich ist. Die Regressionsgerade für Versuchsreihe RK ist in Abbildung 4.1, die für Versuchsreihe NK in Abbildung 4.2 dargestellt

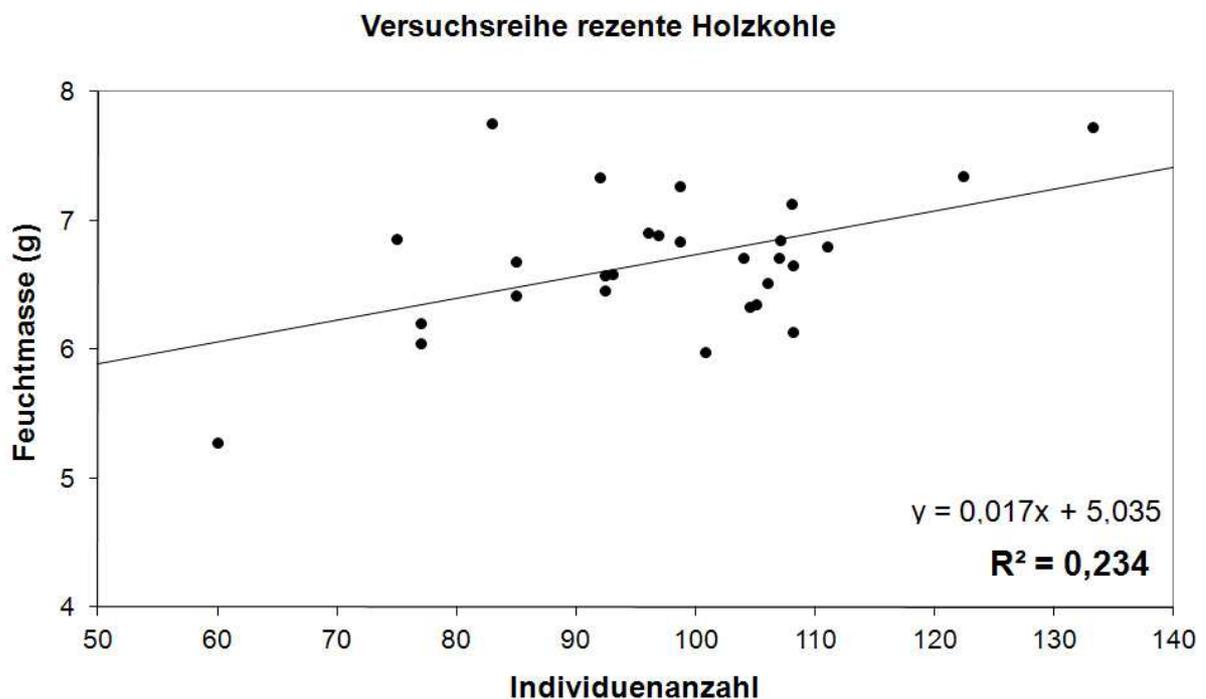


Abbildung 4.1: lineare Regression zwischen den Parameter „Feuchtmasse“ und „Individuenzahl“ bei Versuchsreihe RK

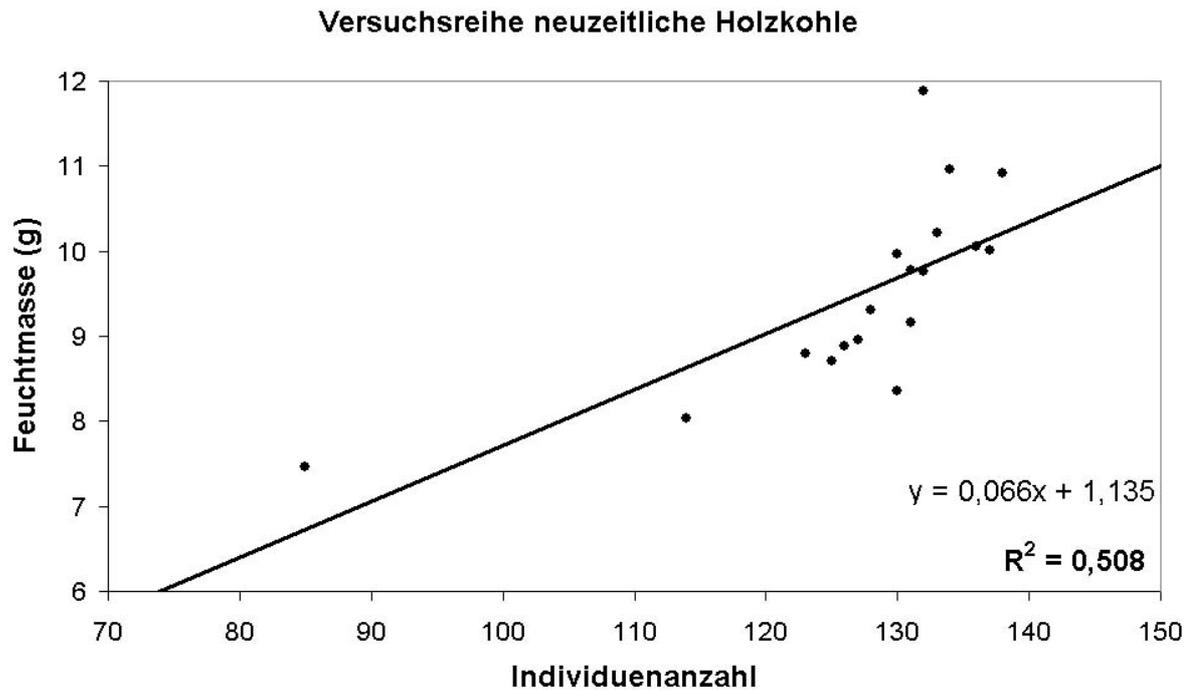


Abbildung 4.2: lineare Regression zwischen den Parameter „Feuchtmasse“ und „Individuenanzahl“ bei Versuchsreihe NK

Bei Versuchsreihe RK beträgt das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,234$, bei Versuchsreihe NK ist $R^2 = 0,507$. Bei beiden Versuchsreihen ist damit die Korrelation zwischen beiden Parametern gering, weswegen eine Gleichwertigkeit nicht angenommen werden kann. Ergänzend wurde beim händischen Abzählen der Individuen beobachtet, dass aufgrund der unterschiedlichen Größenentwicklung der einzelnen Pflanzen ähnliche Individuenzahlen in Schalen mit sehr unterschiedlichen Feuchtmassen auftraten. Aufgrund dieser Beobachtung sowie der geringen Korrelation wurde der Parameter Feuchtmasse zur Beurteilung des Pflanzenwachstums gewählt.

4.2 Auswertung der Versuchsparameter

Die Versuchsbedingungen wurden dahingehend geprüft, ob Standort und Gießmenge das Wachstum der Pflanzen beeinflussten.

4.2.1 Einfluss des Standortes

Die Position jeder Schale im Raster war durch eine Zahl für die Zeile und einen Buchstaben für die Spalte definiert (wie im Aufstellungsplan in Kapitel 3.2.2.3 dargestellt). Mittels Varianzanalyse gruppiert nach Alter wurde der Einfluss von Zeile bzw. Spalte auf die Feuchtmasse getestet.

Der Einfluss des Faktors Spalte ist bei beiden Versuchsreihen nicht signifikant. Der Faktor „Zeile“ ist bei Versuchsreihe NK nicht signifikant, bei Versuchsreihe RK ergibt die Auswertung einen signifikanten Einfluss. Der daraufhin durchgeführte Post-Hoc Test über den Faktor Zeile für Versuchsreihe RK zeigt, dass nur Zeile 4 und Zeile 3 in zwei verschiedene homogene Untergruppen eingeordnet werden können (siehe

Tabelle 4.1), wobei dies die beiden Zeilen sind, in denen jeweils eine Schale vollständig vertrocknet ist und verworfen wurde.

Tabelle 4.1: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit abhängiger Variable = Feuchtmasse und Faktor = Zeile; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Zeile	N	Homogene Untergruppe	
		1	2
4	3	[4,16; 8,15]	
2	3	[5,84; 6,68]	[5,84; 6,68]
5	4	[6,01; 6,93]	[6,01; 6,93]
1	4	[5,92; 7,25]	[5,92; 7,25]
8	4	[5,98; 7,42]	[5,98; 7,42]
7	3	[6,39; 7,43]	[6,39; 7,43]
6	4	[6,29; 7,94]	[6,29; 7,94]
3	3		[6,22; 8,40]
Signifikanz		0,148	0,092

4.2.2 Einfluss der Gießmenge

Die Summe der mit den leeren Kontrollschalen gemessenen Gießmenge wurde pro Zeile über die Anzahl der Spalten gemittelt, wodurch sich eine mittlere Gießmenge pro Schale und Zeile ergab. In einer für jede Versuchsreihe getrennt durchgeführter linearer Regression wurde diese Gießmenge mit der Feuchtmasse verglichen. Die berechnete Korrelation ist dabei bei Versuchsreihe RK signifikant, bei Versuchsreihe NK nicht. Bei Betrachtung der zugehörigen Bestimmungsmaße (Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4) zeigt sich jedoch, dass der Zusammenhang gering ist.

Versuchsreihe rezente Holzkohle

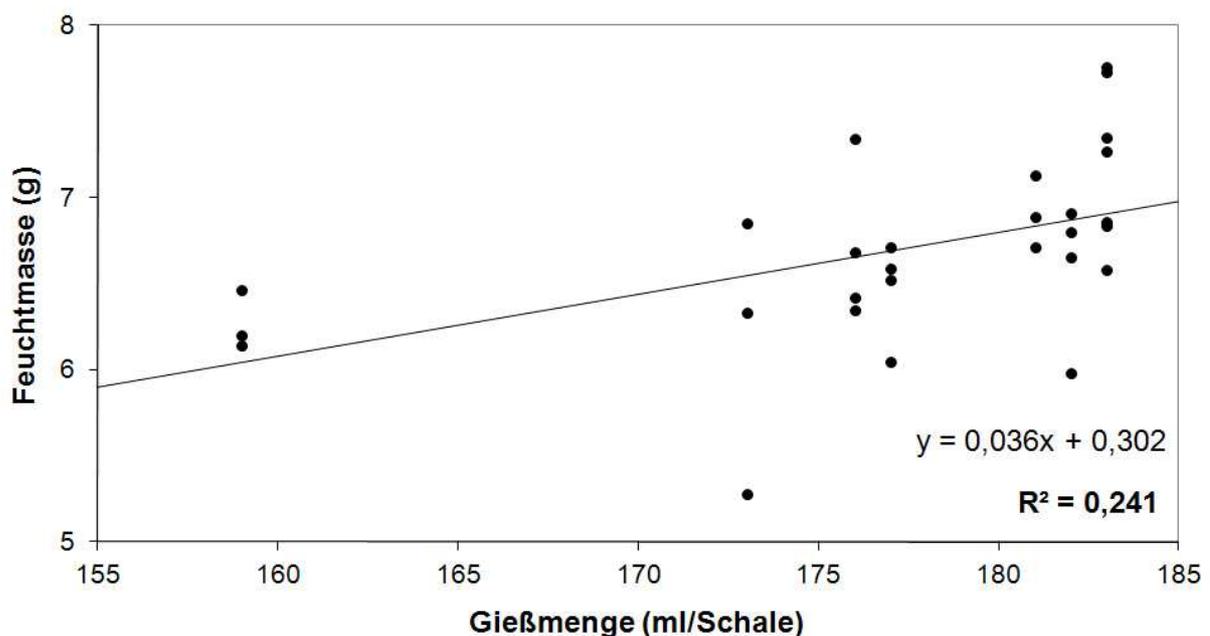


Abbildung 4.3: lineare Regression zwischen den Parametern „Feuchtmasse“ und „Gießmenge“ bei Versuchsreihe RK

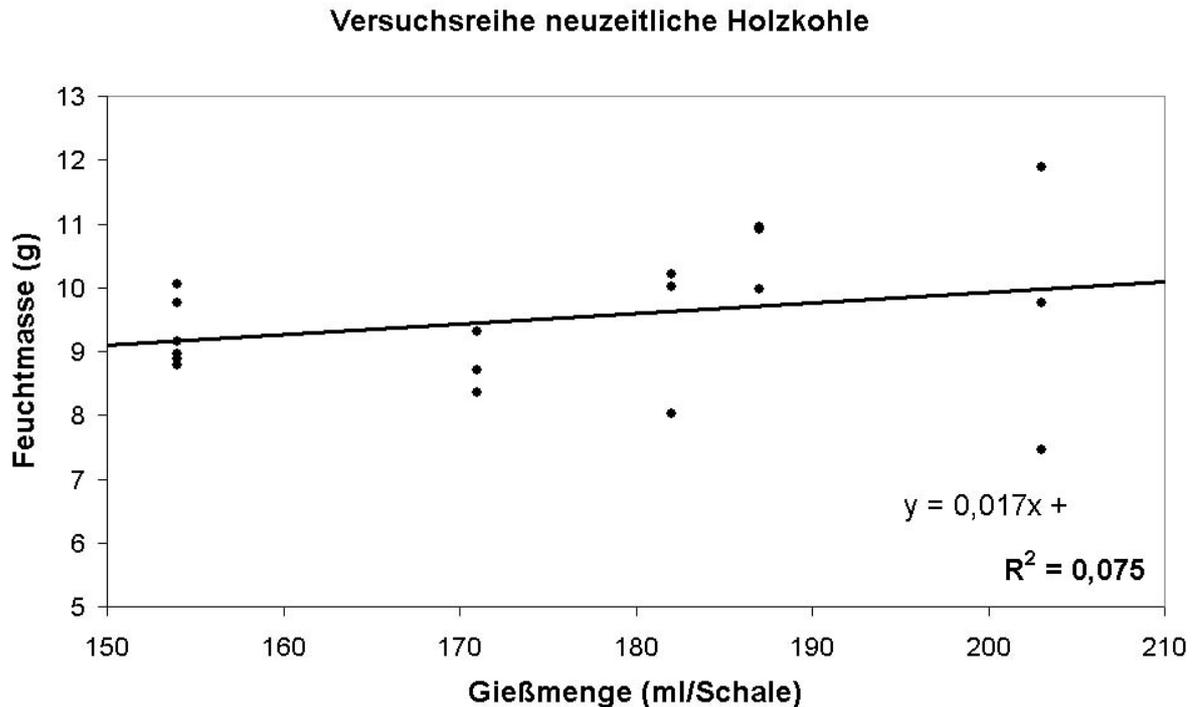


Abbildung 4.4: lineare Regression zwischen den Parametern „Feuchtmasse“ und „Gießmenge“ bei Versuchsreihe NK

4.3 Auswertung der Bodenparameter

Die Auswertung der Bodenparameter erfolgte mittels Varianzanalyse mit den Faktoren Alter, Korngröße und Prozent (Faktorenbeschreibung in Kapitel 3.2.1.2) und den Variablen Volumengewicht, Wasserkapazität und Glühverlust.

Die Bodenparameter Wasserkapazität und Glühverlust wurden dabei gemeinsam ausgewertet, das Volumengewicht wurde aufgrund unterschiedlicher Stichprobenanzahl separat ausgewertet. Die Varianzanalyse wurde jeweils über alle Werte sowie nach Versuchsreihe getrennt durchgeführt.

4.3.1 Multivariate Varianzanalyse für Wasserkapazität und Glühverlust

4.3.1.1 Multivariate Varianzanalyse über alle Werte

Das Ergebnis der Varianzanalyse über alle Werte ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Sie ergibt für den Faktor Korngröße einen signifikanten Einfluss auf den Glühverlust und keinen signifikanten auf die Wasserkapazität. Die Faktoren Alter und Prozent sind bei beiden Bodenparametern signifikant. Nicht signifikante Wechselwirkungen treten nur bei der Kombination Korngröße * Prozent für den Parameter Wasserkapazität auf.

Tabelle 4.2: Multivariate Varianzanalyse über alle Werte – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen

<i>Quelle</i>	<i>Abhängige Variable</i>	<i>Signifikanz</i> ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Alter	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Korngröße	Wasserkapazität	0,37
	Glühverlust	0,00
Prozent	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Alter * Korngröße	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Alter * Prozent	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Korngröße * Prozent	Wasserkapazität	0,50
	Glühverlust	0,00
Alter * Korngröße * Prozent	Wasserkapazität	0,03
	Glühverlust	0,01

Post-Hoc: Wasserkapazität

Die über alle Werte ermittelte Variable „Wasserkapazität“ wird in drei homogene Untergruppen unterteilt, wobei nur die Faktorstufe 30 % sowie die Faktorstufen 10 % und 20 % eindeutig einer eigenen Gruppe zugeordnet werden können (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Wasserkapazität (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

<i>Prozent</i>	<i>N</i>	<i>Homogene Untergruppe</i>		
		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
30	8	[103; 127]		
5	8	[112; 125]	[112; 125]	
0	8		[119; 129]	[119; 129]
20	4			[121; 132]
10	4			[120; 133]
Signifikanz		0,477	0,051	0,762

Die uneindeutige Zuordnung zu den homogenen Untergruppen im Post-Hoc Test über alle Werte ergibt sich aus dem gegenläufigen Trend der Wasserkapazität in Versuchsreihe RK und Versuchsreihe NK (Tabelle 4.6 und Tabelle 4.10).

Post-Hoc: Glühverlust

Der Post-Hoc Test für die Variable „Glühverlust“ dient nur der Kontrolle der hergestellten Substratmischungen. Da jeder Prozentsatz eindeutig einer Untergruppe zugeordnet ist und der Glühverlust von 0 bis 30 % ansteigt, liegt kein Fehler bei der Herstellung der Mischungen vor (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Glühverlust (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe				
		1	2	3	4	5
0	8	[13,7; 14,0]				
5	8		[15,6; 16,0]			
10	4			[17,0; 17,8]		
20	4				[20,1; 22,0]	
30	8					[22,3; 24,9]
Signifikanz		1	1	1	1	1

4.3.1.2 Versuchsreihe RK

Die getrennte Auswertung der beiden Serien durch Gruppierung der Daten nach dem Faktor Alter (Tabelle 4.5) zeigt, dass bei der rezenten Holzkohle der Faktor Prozent keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserkapazität. Auch die Wechselwirkung Korngröße * Prozent ist für die Wasserkapazität nicht signifikant.

Tabelle 4.5: Multivariate Varianzanalyse für Versuchsreihe RK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen

Quelle	Abhängige Variable	Signifikanz ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	Wasserkapazität	0,03
	Glühverlust	0,00
Korngröße	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Prozent	Wasserkapazität	0,20
	Glühverlust	0,00
Korngröße * Prozent	Wasserkapazität	0,14
	Glühverlust	0,00

Versuchsreihe RK: Post-Hoc Wasserkapazität

Die Wasserkapazität weist keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit vom prozentuellen Holzkohleanteil auf (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Wasserkapazität (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe
		1
0	4	[111; 133]
5	4	[118; 132]
20	4	[121; 133]
10	4	[120; 133]
30	4	[119; 135]
Signifikanz		0,202

Versuchsreihe RK: Post-Hoc Glühverlust

Jeder Prozentsatz ist eindeutig einer Untergruppe zugeordnet, der Glühverlust steigt von 0 bis 30 % an (Tabelle 4.7). Es liegt daher kein Fehler bei der Herstellung der Mischungen vor.

Tabelle 4.7: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Glühverlust (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe				
		1	2	3	4	5
0	4	[13,9; 14,0]				
5	4		[15,7; 16,2]			
10	4			[17,0; 17,8]		
20	4				[20,1; 22,0]	
30	4					[23,0; 26,4]
Signifikanz		1	1	1	1	1

Der mittels Glühverlust bestimmte Organikgehalt wurde zusätzlich rechnerisch überprüft wobei die Umrechnung des Holzkohleanteils in Masseprozent über die in Tabelle 3.2 angegebenen Dichten erfolgte. Bei der Berechnung wurde von einem Organikgehalt des Substrates von 14 % und einem Organikgehalt der Holzkohle von 100 % ausgegangen.

Der Vergleich der rechnerisch ermittelten Organikgehalte (Tabelle 4.8) mit den mittels Glühverlust bestimmten Organikgehalten (Tabelle 4.7) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die gemessenen und berechneten Werte für den Glühverlust werden ebenfalls durch das Ergebnis der Thermoanalyse bestätigt, wo bei 550 °C ein Masseverlust von ~23 % festgestellt wurde (siehe Kapitel 4.10, Abbildung 4.13).

Tabelle 4.8: Rechnerisch ermittelte Organikgehalte für die Substratmischungen mit rezenter Holzkohle

<i>Probe</i>	Masse% Holzkohle (%)	Berechneter Organikgehalt (%)
RK	0	~14
RK-5	2	15
RK-10	3	17
RK-20	7	20
RK-30	12	24

4.3.1.3 Versuchsreihe NK

Bei Versuchsreihe NK sind Korngröße, Prozent sowie Korngröße * Prozent beim Parameter Glühverlust signifikant. Der Parameter Wasserkapazität wird nur vom Faktor Prozent signifikant beeinflusst, Korngröße und Korngröße * Prozent sind nicht signifikant (Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9: Multivariate Varianzanalyse für Versuchsreihe NK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen

<i>Quelle</i>	<i>Abhängige Variable</i>	<i>Signifikanz</i> ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Korngröße	Wasserkapazität	0,11
	Glühverlust	0,00
Prozent	Wasserkapazität	0,00
	Glühverlust	0,00
Korngröße * Prozent	Wasserkapazität	0,25
	Glühverlust	0,00

Versuchsreihe NK: Post-Hoc Wasserkapazität

Die Wasserkapazitäten je Prozentanteil Holzkohle unterscheiden sich signifikant voneinander und nehmen mit steigendem Kohleanteil ab (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Wasserkapazität (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

<i>Prozent</i>	<i>N</i>	<i>Homogene Untergruppe</i>		
		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
30	4	[93; 112]		
5	4	[108; 115]		
0	4	[120; 133]		
Signifikanz		1	1	1

Versuchsreihe NK: Post-Hoc Glühverlust

Jeder Prozentsatz ist eindeutig einer Untergruppe zugeordnet, der Glühverlust steigt von 0 bis 30 % an (Tabelle 4.11). Es liegt daher kein Fehler bei der Herstellung der Mischungen vor.

Tabelle 4.11: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Glühverlust (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe		
		1	2	3
0	4	[13,4; 14,2]		
5	4	[15,3; 15,9]		
30	4	[20,7; 24,3]		
Signifikanz		1	1	1

Der Vergleich der rechnerisch ermittelten Organikgehalte (Tabelle 4.12) mit den mittels Glühverlust bestimmten Organikgehalten (Tabelle 4.11) zeigt eine geringere Übereinstimmung als bei Versuchsreihe RK, besonders in der Substratmischung mit der höchsten Holzkohlezugabe. Das Ergebnis der Thermoanalyse bestätigt hingegen die im Glühverlust ermittelten Organikgehalte, da bei 550 °C ein Masseverlust von ~23 % festgestellt wurde, was den gemessenen Glühverlusten entspricht (siehe Kapitel 4.10, Abbildung 4.14).

Tabelle 4.12: Rechnerisch ermittelte Organikgehalte für die Substratmischungen mit neuzeitlicher Holzkohle

Probe	Masse% Holzkohle (%)	Berechneter Organikgehalt (%)
NK-0	0	13,8
NK-5	2	15,8
NK-30	16	27,5

4.3.2 Einfache Varianzanalyse Volumengewicht

Der Parameter Volumengewicht konnte als einziger auch bei Versuchsreihe NK für alle Prozentabstufungen durchgeführt werden, da durch stetige Zugabe von Holzkohle der prozentuelle Anteil an Holzkohle bis 30 % erhöht werden konnte und diese Substratmischung nach Ermittlung des Volumengewichts für weitere Versuche verwendet werden konnte, wodurch kein Materialverlust verursacht wurde.

Für den Parameter Volumengewicht wurde daher eine einfache Varianzanalyse durchgeführt, um die zusätzlichen Faktorabstufungen auswerten zu können. Aufgrund der zusätzlichen Stichprobenanzahl war neben der Gesamtauswertung nicht nur eine nach Versuchsreihe, sondern auch eine nach Korngröße getrennte Auswertung möglich.

4.3.2.1 Einfache Varianzanalyse über alle Werte

Die Varianzanalyse über alle Werte (Tabelle 4.13) ergibt, dass alle Faktoren und Wechselwirkungen einen signifikanten Einfluss auf das Volumengewicht haben.

Tabelle 4.13: Einfache Varianzanalyse über alle Werte – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Alter	0,00
Korngröße	0,00
Prozent	0,00
Alter * Korngröße	0,00
Alter * Prozent	0,00
Korngröße * Prozent	0,00
Alter * Korngröße * Prozent	0,00

Der Post-Hoc Test zeigt ein abnehmendes Volumengewicht bei steigendem Holzkohleanteil, das ab 20 %-Holzkohleanteil signifikant ist (Tabelle 4.14).

Tabelle 4.14: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe		
		1	2	3
30	8	[0,670; 0,760]		
20	8	[0,745; 0,797]		
10	8	[0,760; 0,841]		
0	8	[0,763; 0,854]		
5	8	[0,761; 0,859]		
Signifikanz		1	1	0,231

4.3.2.2 Versuchsreihe RK

Werden die beiden Versuchsreihen getrennt ausgewertet, zeigt sich, dass bei Versuchsreihe RK der Faktor Prozent und die Wechselwirkung Korngröße * Prozent signifikant und der Faktor Korngröße nicht signifikant ist (Tabelle 4.15).

Tabelle 4.15: Einfache Varianzanalyse für Versuchsreihe RK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Korngröße	0,25
Prozent	0,00
Korngröße * Prozent	0,00

Versuchsreihe RK: Post-Hoc Volumengewicht

Der Post-Hoc Test für die Versuchsreihe RK, dessen Ergebnis in Tabelle 4.16 dargestellt ist, weist ebenso wie bei der Auswertung über beide Versuchsreihen eigene Untergruppen für die Faktorstufen 20 % und 30 % auf, 0 %, 5 % und 10 % bilden eine gemeinsame Untergruppe.

Tabelle 4.16: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe		
		1	2	3
30	4	[0,668; 0,713]		
20	4		[0,759; 0,806]	
10	4			[0,812; 0,873]
0	4			[0,799; 0,911]
5	4			[0,802; 0,918]
Signifikanz		1	1	0,235

4.3.2.3 Versuchsreihe NK

Bei Versuchsreihe NK sind alle Faktoren und Wechselwirkungen signifikant (Tabelle 4.17).

Tabelle 4.17: Einfache Varianzanalyse für Versuchsreihe NK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05$, $\beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Korngröße	0,00
Prozent	0,01
Korngröße * Prozent	0,00

Versuchsreihe NK: Post-Hoc Volumengewicht

Das Volumengewicht nimmt bei Versuchsreihe NK ebenso wie bei Versuchsreihe RK mit zunehmendem Holzkohleanteil ab, wobei dieser Effekt erst ab 30 % Holzkohleanteil signifikant wird (Tabelle 4.18). Die 95 %-Konfidenzintervalle von Untergruppe 2 sind allerdings Teil der 95 %-Konfidenzintervalle von Untergruppe 1, was auf Ausreißer hindeutet.

Tabelle 4.18: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe	
		1	2
30	4	[0,630; 0,850]	
10	4		[0,730; 0,785]
5	4		[0,741; 0,773]
20	4		[0,695; 0,825]
0	4		[0,755; 0,771]
Signifikanz		1	0,850

4.3.2.4 Korngröße „grob“

Wird die Varianzanalyse für den Faktor Volumengewicht nach Korngrößen getrennt durchgeführt, sind bei der Korngröße „grob“ alle Faktoren und Wechselwirkungen signifikant (Tabelle 4.19).

Tabelle 4.19 Einfache Varianzanalyse für Korngröße „grob“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05$, $\beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Alter	0,00
Prozent	0,00
Alter * Prozent	0,00

Korngröße „grob“: Post-Hoc Volumengewicht

Das Volumengewicht nimmt bei der Korngröße „grob“ mit zunehmendem Holzkohleanteil ab (Tabelle 4.20). Die 95 %-Konfidenzintervalle von Untergruppe 3 sind allerdings nahezu zur Gänze (5 % Holzkohle) bzw. gänzlich (10 % Holzkohle) Teil der 95 %-Konfidenzintervalle von Untergruppe 4, was auf Ausreißer hindeutet.

Tabelle 4.20: Post-Hoc Test für Korngröße „grob“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Untergruppe			
		1	2	3	4
30	4	[0,672; 0,708]			
20	4		[0,706; 0,789]		
10	4			[0,709; 0,866]	
5	4			[0,722; 0,863]	
0	4				[0,714; 0,936]
Signifikanz		1	1	0,83	1

4.3.2.5 Korngröße „fein“

Bei der Korngröße „fein“ sind alle Faktoren und Wechselwirkungen signifikant (Tabelle 4.21).

Tabelle 4.21: Einfache Varianzanalyse für Korngröße „fein“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05$, $\beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Alter	0,00
Prozent	0,00
Alter * Prozent	0,00

Korngröße „fein“: Post-Hoc Volumengewicht

Das Volumengewicht zeigt bei der Korngröße „fein“ keinen eindeutigen Trend (Tabelle 4.20). Die 95 %-Konfidenzintervalle von Untergruppe 2 sind Teil der 95 %-Konfidenzintervalle von Untergruppe 3 und teilweise auch der von Untergruppe 1.

Tabelle 4.22: Post-Hoc Test für Korngröße „fein“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Untergruppe		
		1	2	3
30	4	[0,620; 0,851]		
0	4		[0,732; 0,853]	
20	4		[0,786; 0,804]	
10	4		[0,731; 0,894]	[0,731; 0,894]
5	4			[0,712; 0,943]
Signifikanz		1	0,16	0,38

4.3.3 Zusätzliche Untersuchungen zu Wasserkapazität und Volumengewicht

Da die Ermittlung der Wasserkapazität der puren Holzkohle aufgrund ihrer Hygroskopizität mit der gewählten Untersuchungsmethode nicht möglich war, wurde die Wasserkapazität einer Mischung aus 70 Vol.% rezenter Holzkohle und 30 Vol.% Bodensubstrat – jeweils für die Varianten „fein“ und „grob“ – untersucht.

Dabei konnte die hergestellte Mischung problemlos in die Rohre eingefüllt werden. Bei der Variante „fein“ nahm jedoch das Volumen bei Wassersättigung um die Hälfte ab. Nach Einstau über Nacht trennte sich die feste von der flüssigen Fraktion, das Substrat und ein Teil der Kohle setzten sich am Boden ab, darüber bildete sich eine Schicht aus Wasser mit darin schwimmender Kohle. Die Oberfläche dieser Schicht war silbrig glatt und bildete eine konkave Wölbung aus. Nach dem Entwässern im Sandbett verfestigte sich die Holzkohle-Wasser-Substrat-Mischung wieder mit einer gallertigen Konsistenz. Die beschriebene silbrig glatte Oberfläche konnte auch bei einer Probe mit 30 % feiner neuzeitlicher Holzkohle beobachtet werden. Für die Variante „grob“ wurden keine Auffälligkeiten beobachtet. Die Wasserkapazität war für

die Variante 70 % „fein“ deutlich geringer als für alle anderen untersuchten Varianten mit der Korngröße „fein“ Bei der Variante „grob“ lag die Wasserkapazität eines Ansatzes deutlich unter den übrigen untersuchten „groben“ Varianten, ein Ansatz war im Bereich der übrigen Varianten.

Ebenso wurde das Volumengewicht der 70 % Holzkohle-Mischungen bestimmt. Dieses war sowohl für die Variante „fein“ als auch für die Variante „grob“ geringer als das Volumengewicht bei 30 % Holzkohle.

Die Ergebnisse für Wasserkapazität und Volumengewicht sind in Tabelle 4.23 dargestellt, aufgrund der starken Abweichung der beiden Ansätze bei der Variante „grob“, sind sowohl die Werte der Einzelmessungen als auch die Mittelwerte angeführt.

Tabelle 4.23: Wasserkapazität und Volumengewicht für 70 % rezente Holzkohle

	<i>RK-70-„fein“</i>		<i>RK-30-„fein“</i>		<i>RK-70-„grob“</i>		<i>RK-30-„grob“</i>	
	<i>WK</i> (% <i>TM</i>)	<i>VG</i> (kg <i>FM/L</i>)						
Ansatz 1	107	0,52	132	0,67	121	0,36	123	0,70
Ansatz 2	109	0,52	131	0,69	106	0,36	123	0,70
Mittelwert	108	0,52	132	0,68	114	0,36	123	0,70

Aufgrund des Materialmangels konnten beide Versuche für neuzeitliche Holzkohle nicht durchgeführt werden.

4.4 Auswertung des Pflanzversuchs

Die Ergebnisse des Pflanzversuchs wurden mittels Varianzanalyse auf ihre Signifikanz hin geprüft. Dabei wurde der Parameter relative Feuchtmasse, d.h. die Feuchtmasse bezogen auf den Mittelwert des Vergleichssubstrats (0 % Kohle), verwendet um einerseits die Vergleichbarkeit beider Versuchsreihen zu ermöglichen und andererseits die Umgebungsbedingungen wie Temperatur oder Luftfeuchtigkeit bestmöglich auszuschalten.

4.4.1 Unterschiede zwischen den Versuchsreihen

Mit Versuchsreihe RK wurde Anfang August begonnen. Während eines sehr heißen und sonnigen Wochenendes ca. 2 Wochen nach Beginn des Versuches vertrocknete durch ungünstige Sonneneinstrahlung ein Teil der Pflanzen. Zwei Schalen (Zeile 3 / Spalte D und Zeile 4 / Spalte E, siehe Abbildung 3.3) mussten zur Gänze verworfen werden. Der prozentuelle Anteil der Vertrocknung wurde erhoben und die ermittelte Feuchtmasse sowie die Individuenzahl – mit Ausnahme der beiden verworfenen Schalen – um diesen Wert korrigiert. Bei Versuchsreihe NK trat dieser Effekt nicht auf, was auf die durch den Versuchsbeginn im Oktober bedingte geringere Außentemperatur und Sonneneinstrahlung zurückzuführen ist. Während der Versuchsreihe NK herrschte aufgrund der kühleren und durch das Heizen trockeneren Luft eine geringere Luftfeuchtigkeit. Daher war eine höhere Gießmenge als in Versuchsreihe RK erforderlich.

Bei Versuchsreihe RK wurden bei einem großen Teil der Pflanzen Schäden an den Blättern festgestellt. Diese Beobachtung wurde auf einer Skala von 0 (keine Schädigung) bis 5 (sehr starke Schädigung) erhoben. Weiters bildeten sich kurz vor Beendigung der Versuchsreihe in einigen Schalen Blüten aus, deren Anzahl pro Schale erhoben wurde. Beide Effekte traten sowohl in Schalen, welche Substrat mit Holzkohlezugabe beinhalteten, als auch in Schalen mit dem Referenzsubstrat auf. In Versuchsreihe NK wurden weder Schäden an den Blättern festgestellt noch kam es zur Blütenbildung.

Die beiden Versuchsreihen unterschieden sich auch hinsichtlich der vom Alexandrinerklee erreichten phänologischen Stufe nach DIERSCHKE (1989). In beiden Versuchsreihen wurde (von allen nicht vertrockneten Pflanzen) die vegetative Phänostufe 4 (mehrere Blätter entwickelt) erreicht. Die erlangten generativen Phänostufen waren jedoch unterschiedlich: In Versuchsreihe RK wurde vom Großteil der Pflanzen die generative Phänostufe 3 (kurz vor der Blüte) erreicht, einige wenige erlangen die generative Phänostufe 4 (beginnende Blüte). In Versuchsreihe NK ging keine Pflanze über die generative Phänostufe 3 hinaus.

4.4.2 Dreifache Varianzanalyse über alle Werte

Zuerst wurde eine dreifache Varianzanalyse mit den Faktoren Alter, Korngröße und Prozent und der Variablen relative Feuchtmasse über beide Versuchsreihen durchgeführt. Ihr Ergebnis ist in Tabelle 4.24 dargestellt.

Das Ergebnis zeigt, dass das Gesamtmodell, die drei Faktoren sowie die Wechselwirkung zwischen allen drei Faktoren signifikant sind. Die Wechselwirkungen Korngröße * Prozent sowie Alter * Prozent sind nicht signifikant.

Tabelle 4.24: 3fache Varianzanalyse über alle Werte – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = relative Feuchtmasse

<i>Quelle</i>	<i>Signifikanz</i> ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Alter	0,03
Korngröße	0,03
Prozent	0,00
Alter * Korngröße	0,01
Alter * Prozent	0,07
Korngröße * Prozent	0,96
Alter * Korngröße * Prozent	0,01

Der Post-Hoc Test über den Faktor Prozent zeigt, dass in Faktorstufe 30 %-Kohle die relative Feuchtmasse signifikant geringer ist als in den anderen Faktorstufen (Tabelle 4.25).

Tabelle 4.25: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe	
		1	2
30	11	[0,825; 0,971]	
20	6	[0,864; 1,033]	[0,864; 1,033]
5	12		[0,944; 1,083]
0	12		[0,981; 1,059]
10	5		[0,997; 1,046]
Signifikanz		0,644	0,287

4.4.3 Varianzanalyse getrennt nach Versuchsreihen

Um auf das Alter der Kohle zurückzuführende Unterschiede näher zu untersuchen, wurde eine zweifache Varianzanalyse, getrennt nach Versuchsreihen mit jeweils den Faktoren Korngröße und Prozent und der Variablen relative Feuchtmasse durchgeführt.

4.4.3.1 Versuchsreihe RK

In der zweifachen Varianzanalyse für Versuchsreihe RK erwiesen sich weder die Einzelfaktoren Korngröße und Prozent, noch deren Kombination als signifikant (Tabelle 4.26).

Tabelle 4.26: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe RK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05$, $\beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,36
Korngröße	0,70
Prozent	0,29
Korngröße * Prozent	0,34

Da der Faktor Prozent nicht signifikant war, ergab der Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK nur eine homogene Untergruppe (Tabelle 4.27). Die relativen Feuchtmassen wichen nicht signifikant voneinander ab.

Tabelle 4.27: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit den Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe	
		1	
20	6	[0,864; 1,033]	
30	5	[0,850; 1,086]	
5	6	[0,922; 1,096]	
10	5	[0,997; 1,046]	
0	6	[0,961; 1,120]	
Signifikanz		0,644	

4.4.3.2 Versuchsreihe NK

Bei Versuchsreihe NK haben beide Einzelfaktoren einen signifikanten Einfluss auf die relative Feuchtmasse, die Wechselwirkung nicht (Tabelle 4.28).

Tabelle 4.28: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe NK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05$, $\beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Korngröße	0,00
Prozent	0,00
Korngröße * Prozent	0,07

Im Post-Hoc Test bei Versuchsreihe NK unterscheidet sich die relative Feuchtmasse bei der Faktorstufe 30 % Kohle signifikant von den Faktorstufen 0 % und 5 % (Tabelle 4.29).

Tabelle 4.29: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Homogene Untergruppe	
		1	2
30	6	[0,750; 0,930]	
0	6		[0,959; 1,041]
5	6		[0,871; 1,164]
Signifikanz		1	0,894

4.4.4 Varianzanalyse getrennt nach Korngröße

Um auf die Korngröße der Kohle zurückzuführende Unterschiede näher zu untersuchen, wurde eine zweifache Varianzanalyse, getrennt nach den zwei verwendeten Korngrößen mit jeweils den Faktoren Alter und Prozent und der Variablen relative Feuchtmasse durchgeführt.

4.4.4.1 Korngröße „grob“

Die Faktoren Alter und Prozent sowie deren Wechselwirkungen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Feuchtmasse der Schalen, denen Holzkohle mit der Korngröße „grob“ beigemischt wurde (Tabelle 4.30). Da eine Schale mit 10 % grober Holzkohle ausfiel, ist die Irrtumswahrscheinlichkeit β dieser Auswertung schlechter als 5 %.

Tabelle 4.30: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe „grob“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse

Quelle	Signifikanz ($\alpha = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,06
Alter	0,70
Prozent	0,09
Alter * Prozent	0,05

Da der Faktor Prozent nicht signifikant war, wies der Post-Hoc Test für die Korngröße „grob“ nur eine Untergruppe aus, die Feuchtmassen wichen nicht signifikant voneinander ab (Tabelle 4.31).

Tabelle 4.31: Post-Hoc Test für Versuchsreihe „grob“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

Prozent	N	Untergruppe 1
30	6	[0,881; 0,971]
20	3	[0,911; 1,007]
10	2	[0,768; 1,276]
5	6	[0,900; 1,179]
0	6	[0,959; 1,122]
Signifikanz		0,278

4.4.4.2 Korngröße „fein“

Der Faktor Alter sowie die Wechselwirkung Alter * Prozent haben einen signifikanten Einfluss auf die Feuchtmasse der Schalen, denen Holzkohle mit der Korngröße „fein“ beigemischt wurde, der Faktor Prozent hat hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Feuchtmasse (Tabelle 4.32).

Tabelle 4.32 Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe „fein“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse

<i>Quelle</i>	<i>Signifikanz</i> ($\alpha = 0,05, \beta = 0,05$)
Korrigiertes Modell	0,00
Alter	0,00
Prozent	0,05
Alter * Prozent	0,04

Im Post-Hoc Test bilden die Faktorstufen 30 % und 10 % eigene Untergruppen aus, die restlichen Faktorstufen gehören jeweils beiden Untergruppen an (Tabelle 4.33). Die 95 %-Konfidenzintervalle der Faktorstufen 10 % und 30 % sind jedoch in den 95 %-Konfidenzintervallen der Faktorstufen 5 % und 20 % enthalten, was auf Ausreißer hindeutet.

Tabelle 4.33 Post-Hoc Test für Versuchsreihe „fein“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze]

<i>Prozent</i>	<i>N</i>	<i>Untergruppe</i>	
		<i>1</i>	<i>2</i>
30	5	[0,669; 1,060]	
20	3	[0,628; 1,246]	[0,628; 1,246]
5	6	[0,898; 1,077]	[0,898; 1,077]
0	6	[0,963; 1,037]	[0,963; 1,037]
10	3		[0,972; 1,069]
Signifikanz		0,085	0,450

4.5 Zusammenhang Bodenparameter / Pflanzenparameter

Mittels Regressionsanalysen wurde untersucht, ob die Feuchtmasse im Zusammenhang mit den gemessenen, durch die Holzkohlebeigabe veränderten Bodenparametern steht oder ob andere nicht erfasste Effekte eine Rolle spielen. Dabei wurde die Regression für jeden Bodenparameter separat, getrennt nach Versuchsreihe, durchgeführt.

4.5.1 Versuchsreihe RK

Volumengewicht

Die Korrelation zwischen Feuchtmasse und Volumengewicht ist für das Gesamtmodell signifikant. Im Konfidenzintervall des Koeffizienten b_1 ist jedoch ein Nulldurchgang enthalten, somit ist dieser nicht signifikant (Tabelle 4.34). Die Regressionsgerade ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.34: lineare Regression zwischen Volumengewicht und Feuchtmasse für Versuchsreihe RK; Ergebnis

Lineare Regression			
Modell:	R^2	Std. Fehler	Signifikanz d. Korr.
	0,137	0,5052	0,03
Koeffizienten:			
	UG 95%-Konf.Int.	OG 95%-Konf.Int.	Signifikanz
b_0	1,914	6,723	0,00
b_1	-0,029	5,884	0,05

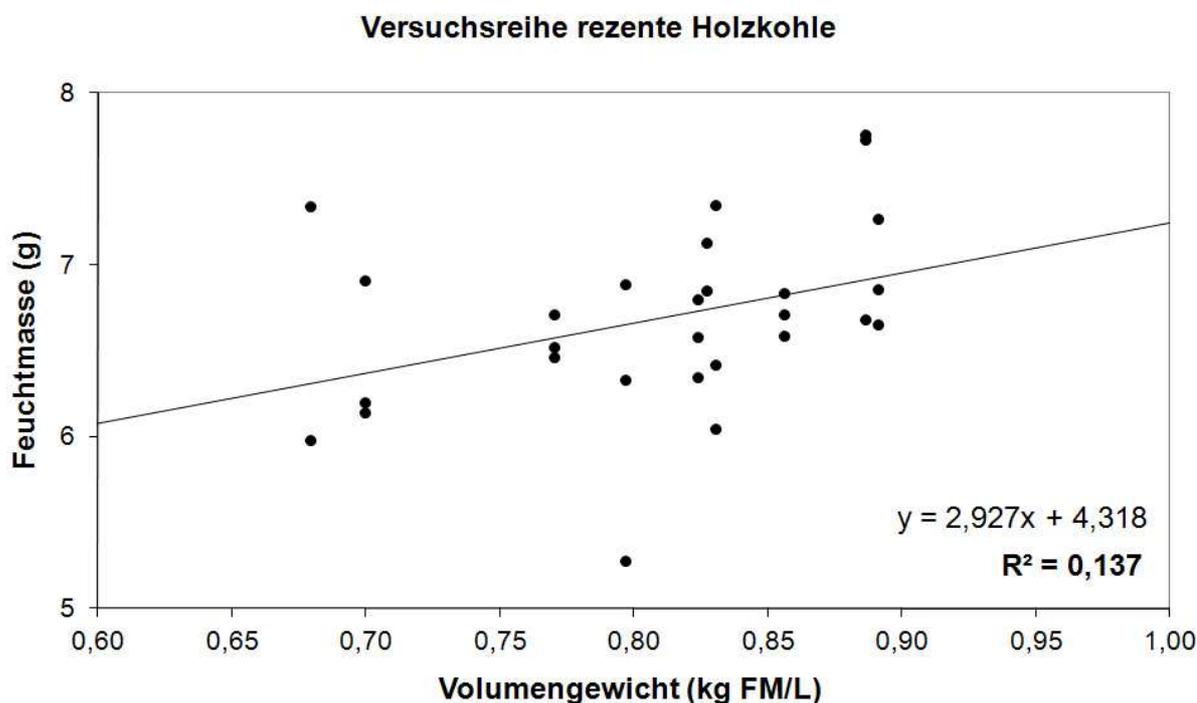


Abbildung 4.5: lineare Regression zwischen „Volumengewicht“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe RK

Wasserkapazität

Die Korrelation zwischen Feuchtmasse und Wasserkapazität ist für das Gesamtmodell signifikant, beide Koeffizienten sind signifikant (Tabelle 4.35). Die Regressionsgerade ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.35: lineare Regression zwischen Wasserkapazität und Feuchtmasse für Versuchsreihe RK; Ergebnis

Lineare Regression			
Modell:	R^2	Std. Fehler	Signifikanz d. Korr.
	0,167	0,496	0,02
Koeffizienten:			
	UG 95%-Konf.Int.	OG 95%-Konf.Int.	Signifikanz
b_0	7,348	19,244	0,00
b_1	-0,1	-0,005	0,03

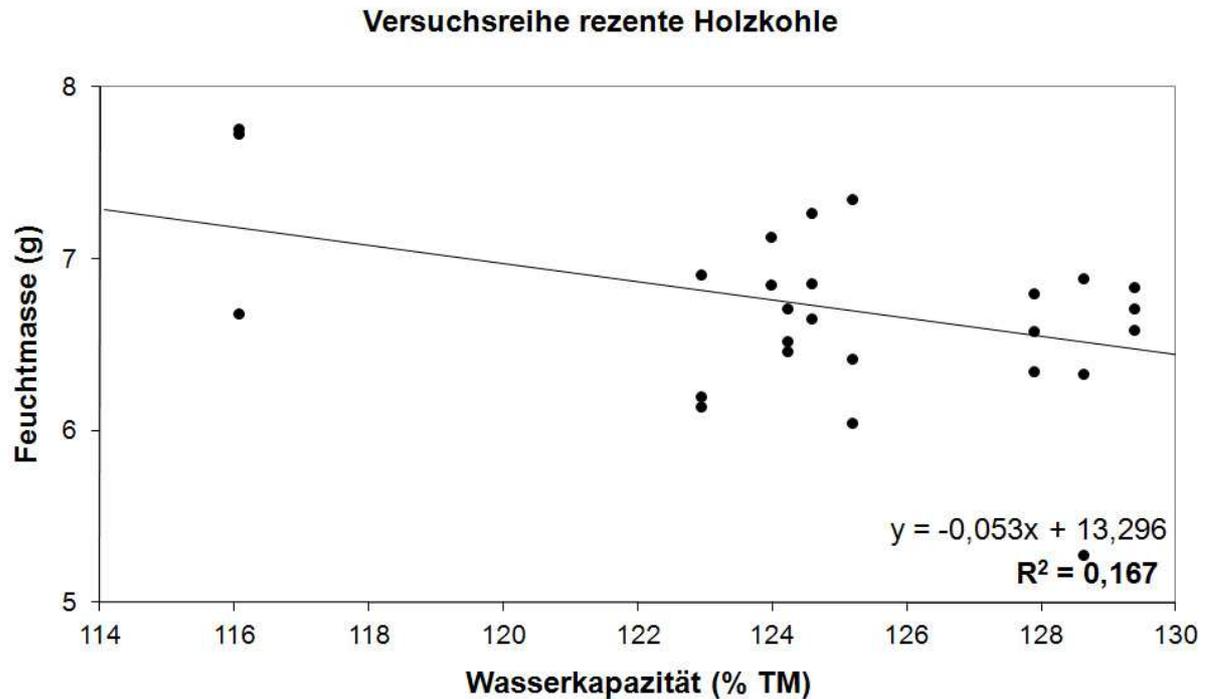


Abbildung 4.6: lineare Regression zwischen „Wasserkapazität“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe RK

Glühverlust

Die Korrelation zwischen Feuchtmasse und Glühverlust ist für das Gesamtmodell signifikant. Der Koeffizient b_1 weist jedoch einen Nulldurchgang auf und ist damit nicht signifikant (Tabelle 4.36). Die Regressionsgerade ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Tabelle 4.36: lineare Regression zwischen Glühverlust und Feuchtmasse für Versuchsreihe RK; Ergebnis

Lineare Regression			
Modell:	R^2	<i>Std. Fehler</i>	<i>Signifikanz d. Korr.</i>
	0,121	0,510	0,04
Koeffizienten:			
	<i>UG 95%-Konf.Int.</i>	<i>OG 95%-Konf.Int.</i>	<i>Signifikanz</i>
b_0	6,595	8,581	0,00
b_1	-0,102	0,004	0,07

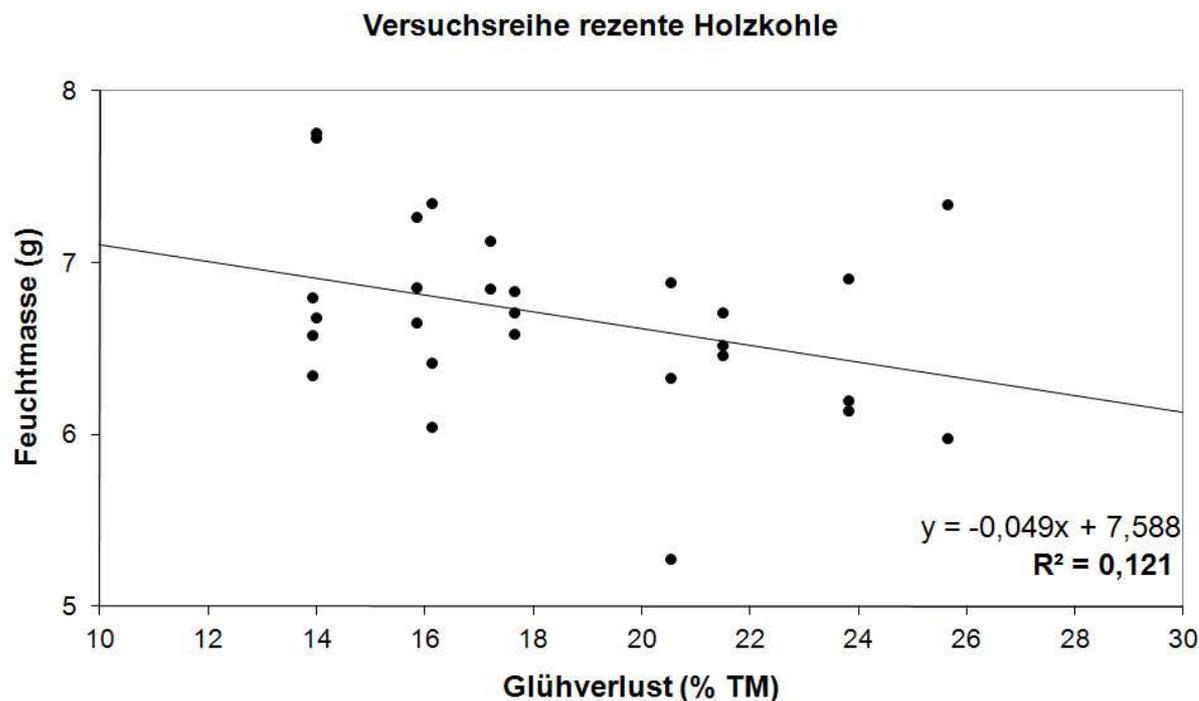


Abbildung 4.7: lineare Regression zwischen „Glühverlust“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe RK

4.5.2 Versuchsreihe NK

Volumengewicht

Die Korrelation zwischen Feuchtmasse und Volumengewicht ist für das Gesamtmodell nicht signifikant, beide Koeffizienten weisen einen Nulldurchgang auf und sind damit nicht signifikant (Tabelle 4.37). Die Regressionsgerade ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.37: lineare Regression zwischen Volumengewicht und Feuchtmasse für Versuchsreihe NK; Ergebnis

Lineare Regression			
Modell:	<i>R</i> ²	<i>Std. Fehler</i>	<i>Signifikanz d. Kor.</i>
	0,000	1,139	0,47
Koeffizienten:			
	<i>UG 95%-Konf.Int.</i>	<i>OG 95%-Konf.Int.</i>	<i>Signifikanz</i>
<i>b</i> ₀	-1,862	21,781	0,09
<i>b</i> ₁	-16,234	15,044	0,94

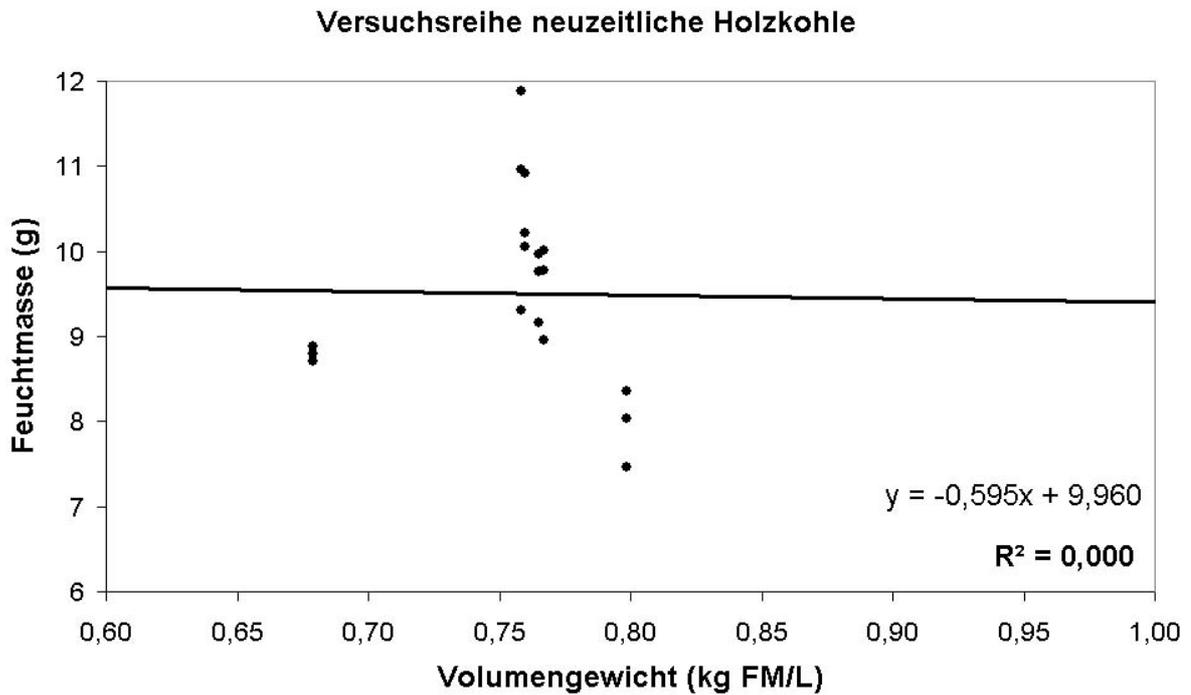


Abbildung 4.8: lineare Regression zwischen „Volumengewicht“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe NK

Wasserkapazität

Die Korrelation zwischen Feuchtmasse und Wasserkapazität ist für das Gesamtmodell signifikant, der Koeffizient b_0 weist jedoch einen Nulldurchgang auf und ist damit nicht signifikant (Tabelle 4.38). Die Regressionsgerade ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.38: lineare Regression zwischen Wasserkapazität und Feuchtmasse für Versuchsreihe NK

Lineare Regression			
Modell:	R^2	<i>Std. Fehler</i>	<i>Signifikanz d. Korr.</i>
	0,342	0,925	0,01
Koeffizienten:			
	<i>UG 95%-Konf.Int.</i>	<i>OG 95%-Konf.Int.</i>	<i>Signifikanz</i>
b_0	-2,396	7,723	0,28
b_1	0,016	0,105	0,01

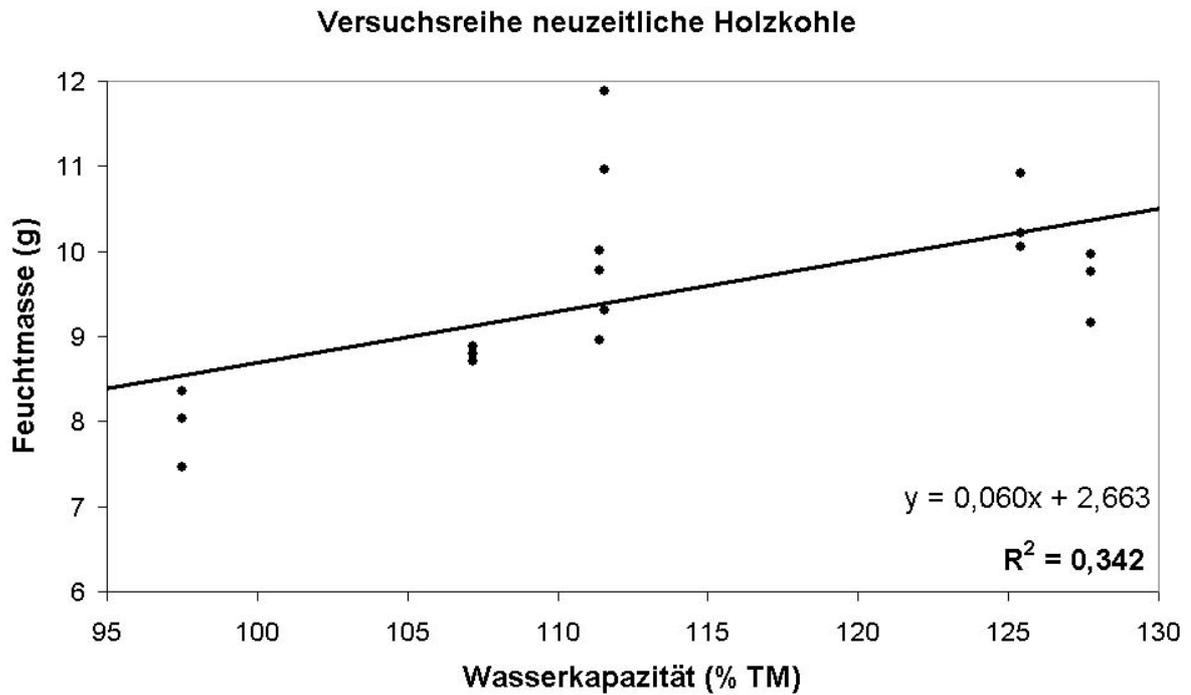


Abbildung 4.9: lineare Regression zwischen „Wasserkapazität“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe NK

Glühverlust

Die Korrelation zwischen Feuchtmasse und Volumengewicht ist für das Gesamtmodell signifikant, beide Koeffizienten sind signifikant (Tabelle 4.39). Die Regressionsgerade ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Tabelle 4.39: lineare Regression zwischen Glühverlust und Feuchtmasse für Versuchsreihe NK

Lineare Regression			
Modell:	<i>R</i> ²	<i>Std. Fehler</i>	<i>Signifikanz d. Korr.</i>
	0,563	0,753	0,00
Koeffizienten:			
	<i>UG 95%-Konf.Int.</i>	<i>OG 95%-Konf.Int.</i>	<i>Signifikanz</i>
b ₀	11,430	14,943	0,00
b ₁	-0,311	-0,113	0,00

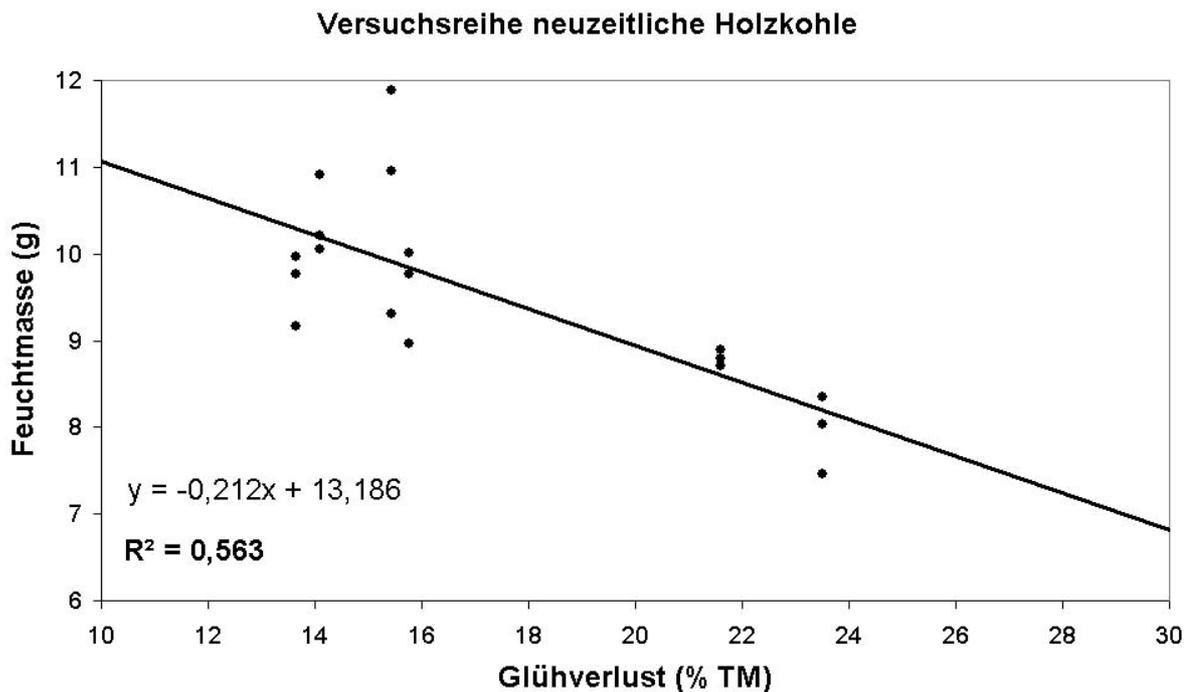


Abbildung 4.10: lineare Regression zwischen „Glühverlust“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe NK

4.5.2.1 Zusammenfassung lineare Regression Feuchtmasse / Bodenparameter

In allen Fällen ist die Signifikanz der linearen Regression stärker als die der ANOVA, die Güte der Regression ist jedoch jeweils gering. Die stärkste Korrelation beträgt $R^2 = 0,563$, sie besteht zwischen den Parametern Glühverlust und Feuchtmasse bei Versuchsreihe NK. Der Standardfehler ist in allen Fällen sehr hoch, er reicht von 0,496 bis 1,139.

4.6 Zusammenfassung der statistischen Auswertungen

Tabelle 4.40: Signifikanzen der untersuchten Faktoren und Faktorkombinationen

ANOVA ($\alpha = 0,05$, $\beta = 0,05$)	Gesamt	RK	NK	grob	fein
FM-Zeile	-	0,04*	0,46	-	-
FM-Spalte	-	0,19	0,69	-	-
<i>Bodenparameter</i>					
VG					
Alter	0,00*	-		0,00*	0,00*
Korngröße	0,00*	0,25	0,00*	-	-
Prozent	0,00*	0,00*	0,01*	0,00*	0,00*
Alter * Korngröße	0,00*	-	-	-	-
Alter * Prozent	0,00*	-	-	0,00*	0,00*
Korngröße * Prozent	0,00*	0,00*	0,00*	-	-
Alter * Korngröße * Prozent	0,00*	-	-	-	-
WK					
Alter	0,00*	-	-	-	-
Korngröße	0,37	0,00*	0,11	-	-
Prozent	0,00*	0,20	0,00*	-	-
Alter * Korngröße	0,00*	-	-	-	-
Alter * Prozent	0,00*	-	-	-	-
Korngröße * Prozent	0,50	0,14	0,25*	-	-
Alter * Korngröße * Prozent	0,03*	-	-	-	-
GV					
Alter	0,00*	-	-	-	-
Korngröße	0,00*	0,00*	0,00*	-	-
Prozent	0,00*	0,00*	0,00*	-	-
Alter * Korngröße	0,00*	-	-	-	-
Alter * Prozent	0,00*	-	-	-	-
Korngröße * Prozent	0,00*	0,00*	0,00*	-	-
Alter * Korngröße * Prozent	0,01*	-	-	-	-
<i>Pflanzversuch</i>					
FM					
Alter	0,03*	-	-	0,70	0,00*
Korngröße	0,03*	0,70	0,00*	-	-
Prozent	0,00*	0,29	0,00*	0,09	0,05
Alter * Korngröße	0,01*	-	-	-	-
Alter * Prozent	0,07	-	-	0,05	0,04*
Korngröße * Prozent	0,96	0,34	0,07	-	-
Alter * Korngröße * Prozent	0,01*	-	-	-	-

Tabelle 4.41: Signifikanzen des Steigungsparameters β_1 der durchgeführten Regressionsanalysen

Regression (β_1), $\alpha = 0,05$	Gesamt	RK	NK
FM-Individuenanzahl		0,01*	0,00*
FM-GM		0,01*	0,27
<i>Zusammenhang Bodenparameter / Pflanzenparameter</i>			
VG-FM	-	0,47	0,94
WK-FM	-	0,03*	0,01*
GV-FM	-	0,07	0,00*

4.7 Auswertung des Nährstoffrückhaltes

Der Nährstoffrückhalt wurde anhand der Abnahme der Konzentration einer Salzlösung mit einer Ausgangskonzentration von rund 25 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ und 50 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ nach Kontakt mit der Holzkohle bestimmt (siehe Kapitel 3.3.2.4).

Bei der rezenten Holzkohle wurde der Nährstoffrückhalt von je 100 % feiner und grober Holzkohle gemessen, bei der neuzeitlichen Holzkohle aufgrund ihrer geringer vorhandenen Menge die Mischungen 5 % Holzkohle „fein“ und 30 % Holzkohle „fein“. Da zugleich jeweils der Nährstoffrückhalt des Vergleichssubstrats ermittelt wurde, konnte trotz unterschiedlicher Holzkohlemengen ein Vergleich der Fähigkeit der beiden Holzkohlearten Nährstoffe rückzuhalten, angestellt werden.

Zusätzlich wurden Vergleichsmessungen derselben Ausgangsproben mit deionisiertem Wasser als Lösung durchgeführt. Jede Messung wurde einmal wiederholt, die in Tabelle 4.42 und Tabelle 4.43 angeführten Werte sind die Mittelwerte.

Tabelle 4.42 zeigt die nach intensivem Kontakt mit der Holzkohle gemessene Konzentration an dem in der abfiltrierten Salzlösung verbliebenen $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ sowie die prozentuelle Abnahme der Ausgangskonzentration. In Versuchsreihe RK wies das Vergleichssubstrat den höchsten Nährstoffrückhalt auf. Der Nährstoffrückhalt der reinen Kohle war geringer. Er hing von der Korngröße ab und war bei der Korngröße „fein“ ca. dreimal so stark wie bei der Korngröße „grob“. Aufgrund der Erfahrung des stärkeren Nährstoffrückhaltes bei Korngröße „fein“ bei Versuchsreihe RK, wurde bei Versuchsreihe NK ausschließlich die Korngröße „fein“ betrachtet. Hier nahm der Nährstoffrückhalt mit der beigemengten Menge an Holzkohle zu.

Tabelle 4.42: Mittelwerte $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ in der abfiltrierten Salzlösung nach Kontakt mit den Proben

<i>Probe</i>	<i>MW</i> <i>$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)</i>	<i>MW</i> <i>$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)</i>	<i>%-Abnahme</i> <i>$\text{NH}_4\text{-N}$</i>	<i>%-Abnahme</i> <i>$\text{PO}_4\text{-P}$</i>
<i>rezente Holzkohle</i>				
Ausgangskonzentration der Salzlösung	26,6	50,8		
Konzentrationen der abfiltrierten Salzlösung nach Kontakt mit den Proben				
RK-0 (Referenz)	19,9	44,5	25,4	12,4
RK-100-„fein“	23,2	45,9	12,7	9,6
RK-100-„grob“	25,5	50,2	4,4	1,0
<i>neuzeitliche Holzkohle</i>				
Ausgangskonzentration der Salzlösung	26,0	50,0		
Konzentrationen der abfiltrierten Salzlösung nach Kontakt mit den Proben				
NK-0 (Referenz)	20,2	42,4	22,0	15,0
NK-5-„fein“	19,3	40,4	25,5	19,1
NK-30-„fein“	17,2	30,8	33,3	38,3

Tabelle 4.43 zeigt im Vergleich die mit deionisiertem Wasser aus den Feuchtproben eluierbaren Mengen an $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$, die sehr gering sind und die in Tabelle 4.42 dargestellten Ergebnisse somit nicht beeinflussen.

Tabelle 4.43: Mittelwerte des mit deionisiertem Wasser aus den Feuchtproben eluierbaren $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$

<i>Probe</i>	<i>MW</i> <i>$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)</i>	<i>MW</i> <i>$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)</i>
<i>rezente Holzkohle</i>		
RK-0	0,1	0,5
RK-100-„fein“	0,2	0,3
RK-100-„grob“	0,2	0,4
<i>neuzeitliche Holzkohle</i>		
NK-0	0,3	0,3
NK-5-„fein“	0,2	0,3
NK-30-„fein“	0,2	0,1

4.8 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Parallel zu den Ammonium- und Phosphat-Messungen wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der abfiltrierten Salzlösung nach Kontakt mit den Proben sowie der abfiltrierten, mit deionisiertem Wasser hergestellten Eluate im Einfachansatz gemessen (Tabelle 4.44).

Tabelle 4.44: pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der abfiltrierten Salzlösung sowie des mit deionisiertem Wasser hergestellten Eluats

Probe	Salzlösung		Eluat	
	pH-Wert	el. LF $\mu\text{S/cm}$	pH-Wert	el. LF $\mu\text{S/cm}$
<i>rezente Holzkohle</i>				
RK-0 (Referenz)	6,7	1213	7,2	827
RK-100-„fein“	7,5	763	8,0	312
RK-100-„grob“	6,5	570	7,0	132
<i>neuzeitliche Holzkohle</i>				
NK-0 (Referenz)	6,9	1200	7,3	846
NK-5-„fein“	6,8	1298	7,2	953
NK-30-„fein“	6,5	1192	7,1	939

Der pH-Wert der abfiltrierten Salzlösung für 100 % feine rezente Holzkohle ist höher als der pH-Wert der Referenz. Bei 100 % grober rezenter Holzkohle ist er annähernd gleich. Die elektrische Leitfähigkeit der abfiltrierten Salzlösung ist bei 100 % feiner rezenter Holzkohle höher als bei 100 % grober rezenter Holzkohle, in beiden Fällen jedoch deutlich geringer als die der Referenz.

Bei den untersuchten Proben mit neuzeitlicher Holzkohle ist der pH-Wert der abfiltrierten Salzlösung für die Referenz und das Substrat mit 5 % feiner Holzkohle annähernd gleich, bei 30 % feiner Holzkohle nimmt er leicht ab. Die elektrische Leitfähigkeit der abfiltrierten Salzlösung ist bei 5 % feiner neuzeitlicher Holzkohle etwas höher als bei 30 % feiner neuzeitlicher Holzkohle sowie bei der Referenz.

Der pH-Wert des mit deionisiertem Wasser hergestellten Eluats der rezenten Holzkohle ist bei 100 % „fein“ höher als bei 100 % „grob“. Bei der Referenz sind die pH-Werte annähernd gleich. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei 100% „fein“ größer als bei 100 % „grob“, in beiden Fällen jedoch deutlich geringer als beim Vergleichssubstrat. Dieses Verhältnis ist ebenfalls bei der abfiltrierten Salzlösung zu beobachten.

Der pH-Wert des mit deionisiertem Wasser hergestellten Eluats der neuzeitlichen Kohle ist bei den beiden Substratmischungen sowie der Referenz annähernd gleich. Die elektrische Leitfähigkeit der beiden Substratmischungen ist höher als die der Referenz, was bei der abfiltrierten Salzlösung nicht beobachtet werden konnte.

Generell liegen aufgrund des höheren Ionenanteils die elektrischen Leitfähigkeiten der abfiltrierten Salzlösungen über jenen der mit deionisiertem Wasser hergestellten Eluate. Die pH-Werte der Eluate mit deionisiertem Wasser liegen leicht über jenen der abfiltrierten Salzlösungen.

4.9 Auswertung des IR-Spektren

Die gemessenen IR-Spektren wurden mit der Software OPUS 6.0 ® der Firma Bruker ausgewertet.

Der Vergleich von reiner rezenten und reiner neuzeitlicher Holzkohle in Abbildung 4.11 zeigt deutliche Unterschiede zwischen beiden. Im Spektrum der rezenten Holzkohle sind im Bereich der Wellenzahlen 900-700 drei Peaks erkennbar, sie sind hauptsächlich auf C=C Doppelbindungen sowie C-H Schwingungen zurückzuführen. Diese drei Peaks sind im Spektrum der neuzeitlichen Holzkohle nicht mehr sichtbar, was auf einen Abbau hindeutet. Die Absorbanz des Spektrums der neuzeitlichen Holzkohle um 460 cm^{-1} ist deutlich höher als die der rezenten Holzkohle, was auf Verunreinigungen hinweist, da in diesem Bereich mineralische Komponenten liegen. Eine Zuordnung einzelner funktioneller Gruppen ist aufgrund der Überlappungen der Banden nicht möglich.

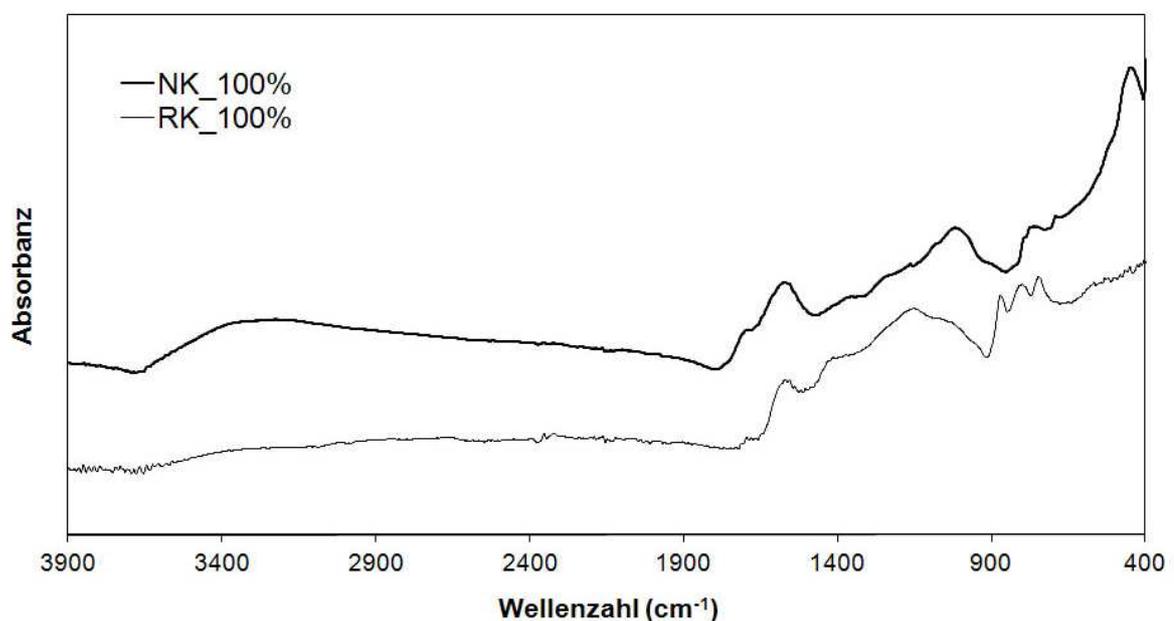


Abbildung 4.11: ATR-Spektren (RK 100 = pure rezente Holzkohle, NK 100 = pure neuzeitliche Holzkohle, Siebfraktion 4-8 mm)

Der Vergleich der Spektren der Substratmischungen mit je 30 % rezenten sowie 30 % neuzeitlicher Holzkohle lässt kaum Unterschiede erkennen, da die Spektren vom Substrat dominiert werden (Abbildung 4.12).

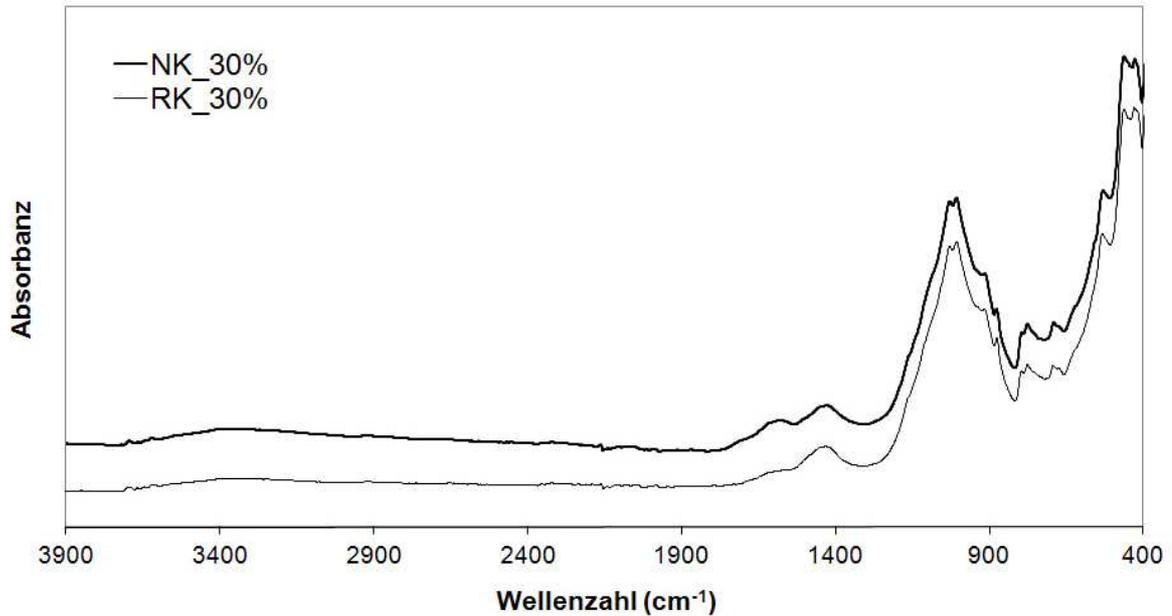


Abbildung 4.12: ATR-Spektren der Substratmischungen mit 30 % rezenter und 30 % neuzeitlicher Holzkohle

4.10 Auswertung der Thermoanalyse

In der Thermoanalyse ist sowohl bei Versuchsreihe RK (Abbildung 4.13) als auch bei Versuchsreihe NK (Abbildung 4.14) deutlich der steigende Holzkohleanteil in den Substratmischungen ersichtlich. Mit steigendem Holzkohleanteil nimmt die Intensität des Wärmestroms zu und der Masseverlust wird größer.

Bei den DSC-Kurven der Versuchsreihe RK (Abbildung 4.13) bilden sich aus den Peaks bei ~ 350 °C und ~ 420 °C mit steigendem Holzohleanteil Schultern aus. Der Peak bei ~ 520 °C nimmt mit zunehmendem Holzkohleanteil deutlich zu. Dieser beträgt für 30 % Holzkohle fast das Vierfache des Vergleichssubstrat. Der Masseverlust nach Erreichen der Endtemperatur von 950 °C nimmt von 17 % beim Vergleichssubstrat auf 29 % bei der Substratmischung mit 30 % Holzkohle zu. Der Beginn des Carbonatzerfalls bei 650 °C ist an einem Knick in der TG-Kurve erkennbar.

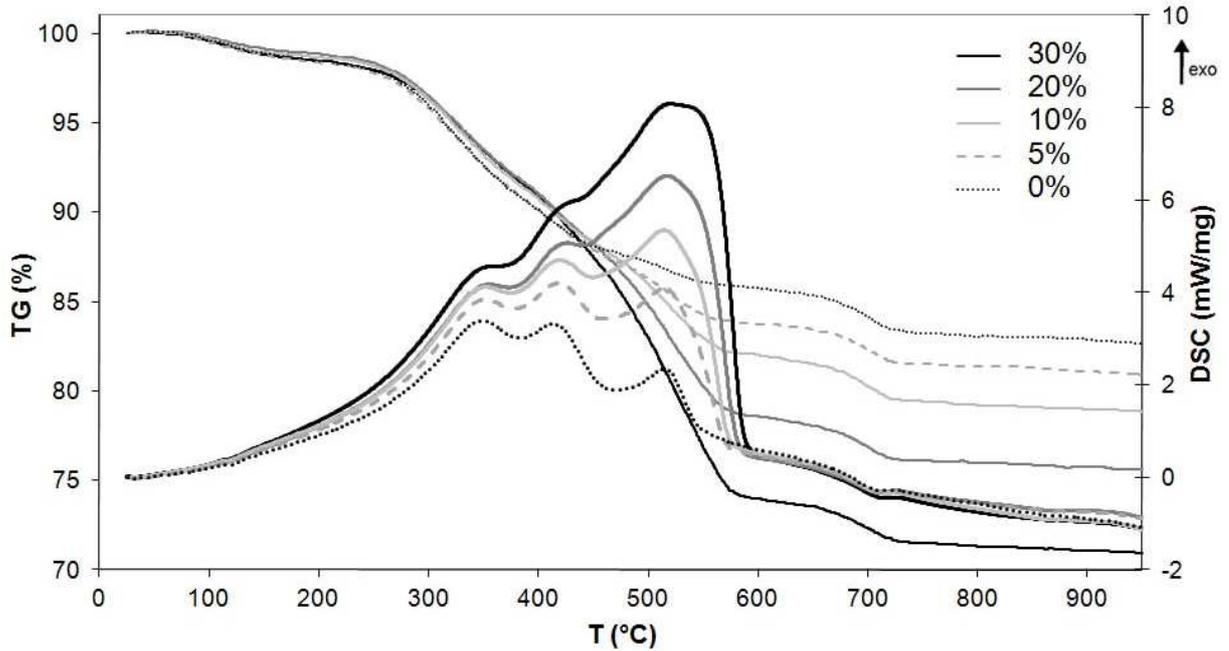


Abbildung 4.13: TG- sowie DSC- Kurve der Versuchsreihe RK

Bei den DSC-Kurven der Versuchsreihe NK (Abbildung 4.14) verschwindet der Peak bei ~ 350 C bei 30 % Holzkohleanteil. Der Peak bei ~ 420 °C nimmt mit zunehmendem Holzkohleanteil deutlich zu, bei 30 % Holzkohleanteil ist er ~ 20 % höher als beim Vergleichssubstrat. Der dritte Peak, bei ~ 500 °C bildet sich bei 30 % Holzkohleanteil zu einer Schulter aus. Der Masseverlust nach Erreichen der Endtemperatur von 950 °C nimmt von 19 % beim Vergleichssubstrat auf 27 % bei der Substratmischung mit 30 % Holzkohle zu. Bei 650 °C setzt der Carbonatzerfall ein, was an einem Knick in der TG-Kurve erkennbar ist.

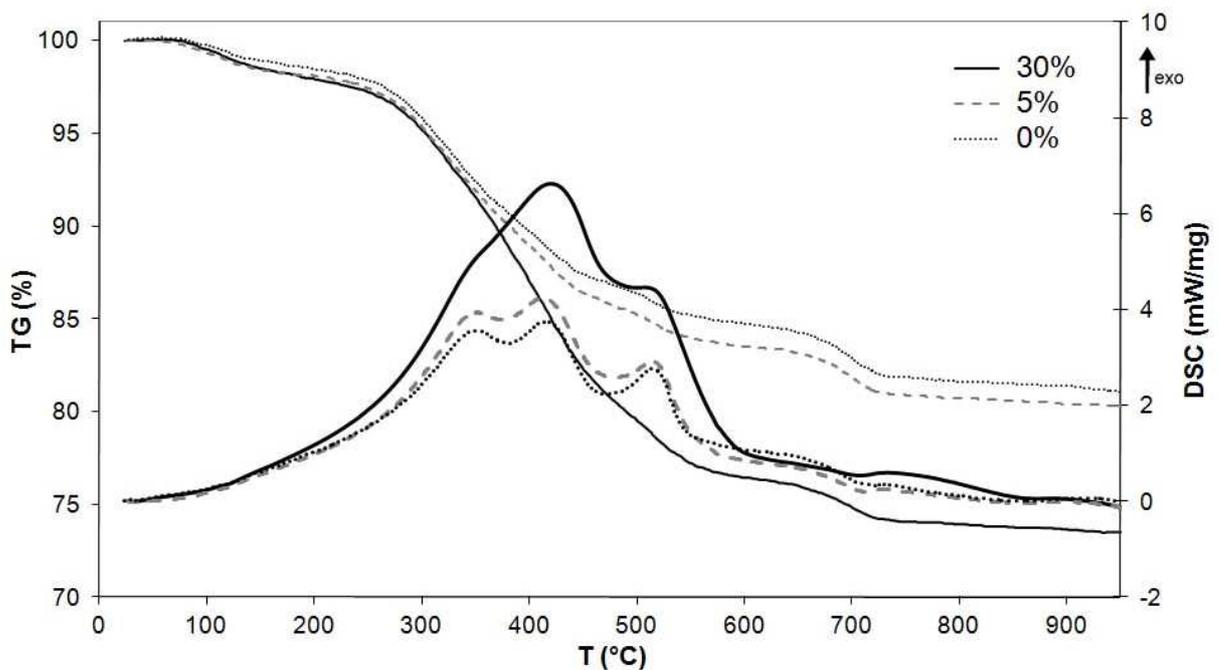


Abbildung 4.14: TG- sowie DSC Kurve der Versuchsreihe NK

Nach Integration der DSC-Kurven ergaben sich für die Substratmischungen der Versuchsreihe NK deutlich geringere Wärmeinhalte als für jene der Versuchsreihe RK (Tabelle 4.45). Die Integration wurde dabei jeweils von 30 °C (Beginn des Temperaturprogrammes) bis 650 °C (Beginn des Carbonatzerfalles) durchgeführt. Mit zunehmendem Holzkohleanteil nimmt der Wärmeinhalt linear zu (Abbildung 4.15).

Tabelle 4.45: Wärmeinhalt der untersuchten Proben nach Holzkohleanteil und Versuchsreihe im Temperaturbereich 30 °C bis 650 °C

<i>Holzkohleanteil</i>	<i>Wärmeinhalt Versuchsreihe RK</i>	<i>Wärmeinhalt Versuchsreihe NK</i>
	<i>J/g</i>	
0 %	5400	6000
5 %	7200	6500
10 %	8500	-
20 %	9600	-
30 %	11700	9600

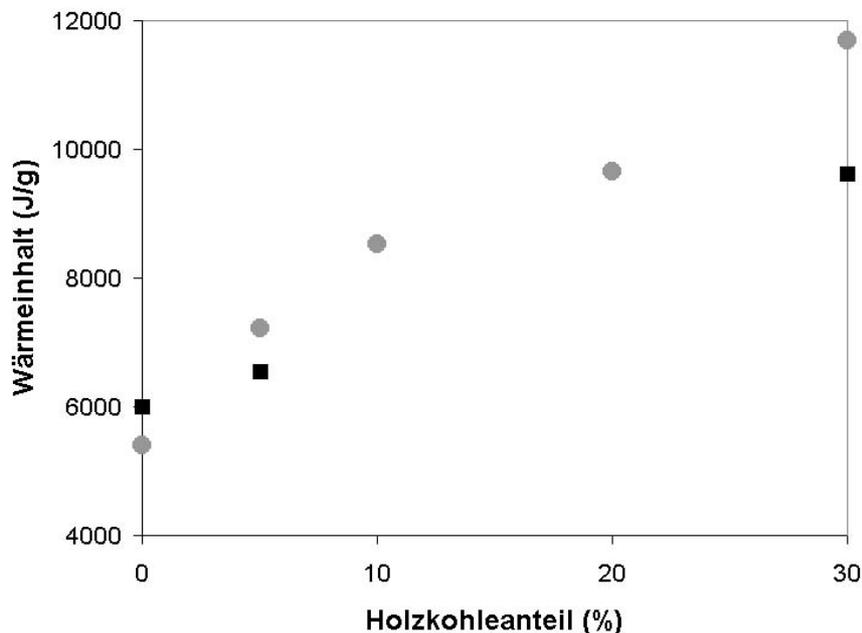


Abbildung 4.15: Wärmeinhalt in Abhängigkeit vom Holzkohleanteil. (●) ... Versuchsreihe NK, (■) ... Versuchsreihe RK

Exemplarisch ist dieser Unterschied für die Substratmischungen mit 30 % rezenter Holzkohle sowie mit 30 % neuzeitlicher Kohle in Abbildung 4.16 dargestellt. Die rezente Holzkohle gibt bei ca. 520 °C die meiste Wärme ab. Bei der neuzeitlichen Holzkohle tritt der Peak früher, bei rund 400 °C auf und ist deutlich niedriger.

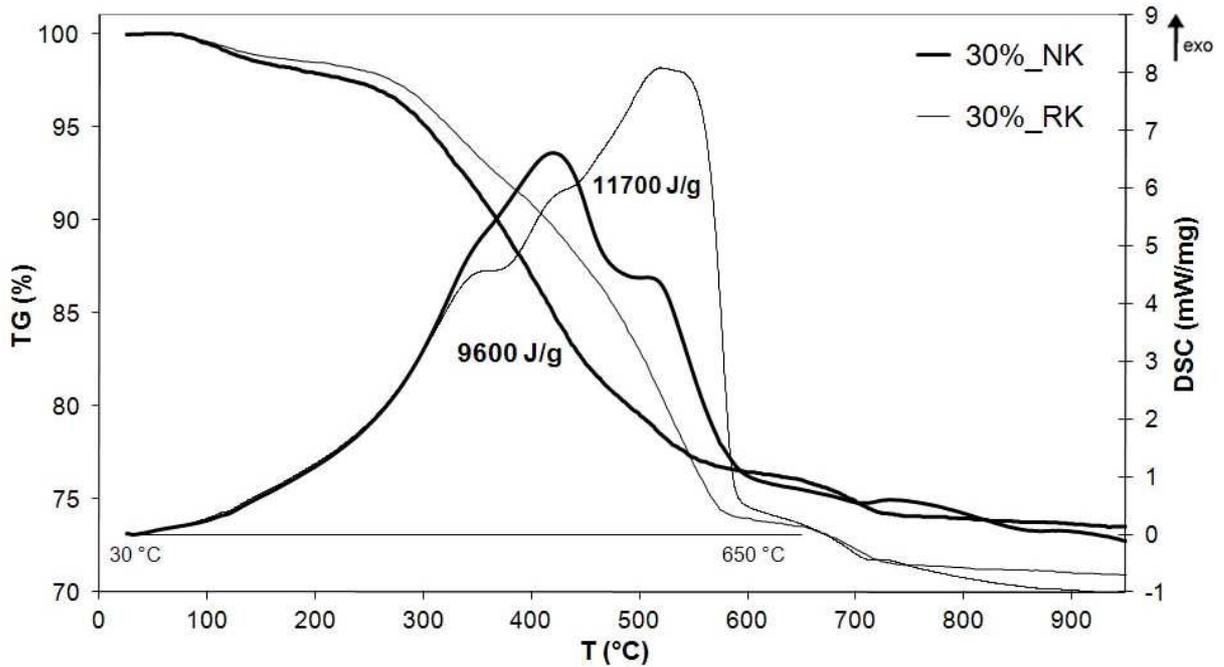


Abbildung 4.16: Vergleich TG und DSC Kurve der Substratmischungen mit 30 % RK und 30 % NK

Nach SMIDT UND LECHNER (2005) weist das Verschieben des Peaks in einen niederen Temperaturbereich auf einen Abbau hin. Ebenso deutet die deutlich geringere Enthalpie der Substratmischung mit 30 % neuzeitlicher Holzkohle auf einen Abbau hin, da sich dieser in einem zunehmenden O/C- und H/C-Verhältnis (siehe Kapitel 2.2.3) und damit verbunden in einer Abnahme des Heizwertes äußert. Der Masseverlust ist für die Substratmischung mit 30 % neuzeitlicher Holzkohle etwas geringer als für die Substratmischung mit 30 % rezenter Holzkohle. Dies liegt möglicherweise an den an der neuzeitlichen Holzkohle anhaftenden Verunreinigungen.

5 Diskussion und Ausblick

Die Auswertung des Pflanzversuches zeigt, dass die Beimengung von rezenter Holzkohle keinen Einfluss auf die Keimfähigkeit sowie auf das juvenile Pflanzenwachstum hat, da kein signifikanter Unterschied zwischen der Referenz mit 0 % Holzkohle und dem Substrat mit beigemengter Holzkohle festgestellt werden konnte. Die Beimengung von neuzeitlicher Holzkohle hat im Gegensatz dazu einen negativen Einfluss auf das Pflanzenwachstum. Verglichen mit der Referenz ist die Feuchtmasse in mit 30 % neuzeitlicher Holzkohle versetztem Substrat signifikant geringer. Ein negativer Einfluss auf das Pflanzenwachstum ab einer Holzkohlezugabe von mehr als 6 Masse % wurde auch von DEENIK ET AL. (2010) und RONDON ET AL. (2007) beobachtet, während LEHMANN ET AL. (2003) einen gegenteiligen Effekt berichten. GUNDALE UND DELUCA (2007) beobachteten in Pflanzversuchen mit im Labor hergestellter Holzkohle und mit natürlich durch Waldbrände entstandener Holzkohle deutliche Unterschiede in den Auswirkungen auf die Biomasse. Auch die im durchgeführten Versuch festgestellten Unterschiede zwischen rezenter Holzkohle und im Waldboden gealterter Holzkohle zeigen, dass die Entstehungsgeschichte der verwendeten Holzkohle sowie ihr Alter wichtige Faktoren sind.

Die Korngröße der Holzkohle hat nur in der Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle einen signifikanten Einfluss auf die Pflanzenfeuchtmasse. Eine nach Korngrößen getrennte Auswertung ergibt weder für die Korngröße „grob“ noch für die Korngröße „fein“ einen signifikanten Einfluss der prozentuellen Holzkohlezugabe auf die Feuchtmasse, allerdings ist bei Korngröße „fein“ die Wechselwirkung zwischen Holzkohlezugabe und Alter signifikant. Hier wäre eine Auswertung nach Alter und Korngröße interessant, was aufgrund des Ausfalles zweier Schalen nicht mit der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit β von 5 % möglich war.

Die in der Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle beobachteten Schäden an den Blättern sowie die Blütenbildung, sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den durch die starke Sonneneinstrahlung verursachten Trockenstress zurückzuführen. Beide Effekte traten in der Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle sowohl in mit Holzkohle versetztem Substrat, als auch im Referenzsubstrat auf während in der Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle weder Blütenbildung noch Blattschädigungen festgestellt wurden.

Die Varianzanalyse über beide Versuchsreihen mit den Faktoren Alter, Korngröße und Prozent ergab einen signifikanten Einfluss der Faktoren auf alle Bodenparameter – mit Ausnahme der Wasserkapazität. Hier war der Faktor Korngröße nicht signifikant. Die getrennte Auswertung nach Versuchsreihe sowie nach Korngröße zeigte jedoch deutliche Unterschiede je nach Alter bzw. Korngröße der verwendeten Holzkohle.

Das Volumengewicht nimmt bei Zugabe von rezenter Holzkohle mit steigender Kohlemenge ab, ein Effekt der bei der neuzeitlichen Holzkohle nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Eine mögliche Erklärung dafür ist die stärkere Brüchigkeit der neuzeitlichen Holzkohle, die besonders bei der Beimengung der groben Holzkohle eine Rolle gespielt haben könnte. Wird das Volumengewicht nach Korngrößen getrennt betrachtet, zeigt sich, dass die Abnahme des Volumengewichtes mit steigender Holzkohlebeigabe nur bei der Korngröße „grob“

auftritt, während bei der Korngröße „fein“ kein Zusammenhang erkennbar ist. Der bei der Korngröße „grob“ beobachtete Zusammenhang lässt sich durch die Korngröße der Holzkohle erklären, die ein Verdichten verhindert. Der fehlende Zusammenhang zwischen Holzkohlebeigabe und Volumengewicht bei der Korngröße „fein“ ist möglicherweise auf das unterschiedliche Verhalten von rezenter und neuzeitlicher Holzkohle der Korngröße „fein“ zurückzuführen, was durch das Ergebnis der nach Versuchreihen getrennten Varianzanalyse gestützt wird. Diese ergibt für die Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle keinen signifikanten Einfluss der Korngröße auf das Volumengewicht. In der Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle ist der Zusammenhang hingegen signifikant.

Bei der Wasserkapazität verhält es sich umgekehrt. Sie zeigt eine deutliche Abnahme bei zunehmendem Anteil an neuzeitlicher Holzkohle. Bei rezenter Holzkohle ist kein Zusammenhang ersichtlich, möglicherweise hat hier die Versuchsdurchführung eine Rolle gespielt. Ebenfalls kein Einfluss von Holzkohle auf den Wasserrückhalt im Boden wurde von LEHMANN ET AL. (2003) festgestellt. BECK ET AL. (2011) beobachteten hingegen einen erhöhten Wasserrückhalt durch Zugabe von Biokohle. Eine weitere Untersuchung der Wasserkapazität für zusätzliche Mischungsverhältnisse wäre sinnvoll um diesen Zusammenhang näher zu erforschen. Ebenso wäre eine nach Korngrößen getrennte Auswertung interessant, da die Varianzanalyse für die Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle einen signifikanten Einfluss der Korngröße auf die Wasserkapazität aufweist. Dazu wäre eine Erhöhung der Stichprobenanzahl erforderlich um eine Aussage mit den gewählten Irrtumswahrscheinlichkeiten von α und β mit je 5 % treffen zu können.

Der Glühverlust ist bei den mit neuzeitlicher Holzkohle vermischten Substraten leicht geringer als bei den Substraten mit rezenter Holzkohle und ist vermutlich auf die stärkere Verunreinigung der neuzeitlichen Holzkohle zurückzuführen. Beim Vergleich der gemessenen Glühverluste mit den berechneten Organikgehalten zeigt sich eine Übereinstimmung der Werte bei den Substraten mit rezenter Holzkohle. Die beigegebene Menge an Holzkohle stimmt jeweils mit der Zunahme des Glühverlustes überein. Bei den Substraten mit neuzeitlicher Holzkohle liegt der berechnete Organikgehalt über den gemessenen Werten für den Glühverlust. Ein möglicher Grund dafür kann die bereits erwähnte Verunreinigung der neuzeitlichen Holzkohle sein, da für die Berechnung des Organikgehaltes von einem 100%igen Organikgehaltes der Holzkohle ausgegangen wurde. Die Verunreinigung der neuzeitlichen Holzkohle ist auch in ihrem Infrarotspektrums sichtbar, das einen Peak bei $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$, im Wellenzahlbereich mineralischer Komponenten, aufweist. Das Ergebnis der Thermoanalyse scheint diese Annahme zu bestätigen, da der Masseverlust bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bei beiden Versuchsreihen mit dem gemessenen Glühverlust übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Regressionanalyse, die durchgeführt wurde um den Zusammenhang zwischen den Bodenparametern und der im Pflanzversuch ermittelten Feuchtmasse zu untersuchen, bestätigen teilweise die Ergebnisse der Varianzanalyse, werfen aber auch neue Fragen auf.

Zwischen Volumengewicht und Feuchtmasse konnte für beide Versuchsreihen kein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden, obwohl die prozentuelle Holzkohlezugabe bei beiden Versuchsreihen einen signifikanten Einfluss auf den Parameter Volumengewicht zeigte. Dies legt den Schluss nahe, dass zwar das Volumengewicht durch den Holzkohleanteil beeinflusst wird, dies jedoch keinen Einfluss auf das Pflanzenwachstum hat.

Für Wasserkapazität und Feuchtmasse ergab die Regressionsanalyse einen signifikanten Zusammenhang der beiden Parameter für beide Versuchsreihen. Dieser ist nur für Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle erklärbar, da sowohl Wasserkapazität als auch Feuchtmasse bei dieser Versuchsreihe mit zunehmendem Holzkohleanteil abnahmen. In der Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle war der Einfluss der Holzkohlezugabe auf Wasserkapazität und Feuchtmasse nicht signifikant, was dem Ergebnis der Regressionsanalyse widerspricht. Zu einem besseren Verständnis des Zusammenhanges sind weitere Versuche erforderlich.

Die Regression zwischen Glühverlust und Feuchtmasse ist nur für die Versuchsreihe mit neuzeitlicher Kohle signifikant. Dies stimmt mit dem Ergebnis des Pflanzversuches überein, in welchem für die Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle kein signifikanter Einfluss der prozentuellen Holzkohlezugabe auf das Pflanzenwachstum festgestellt wurde, für die Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle hingegen schon.

Der Rückhalt von Ammonium und Phosphat ist nur bei der neuzeitlichen Holzkohle von Bedeutung. Hier konnte eine starke Abnahme beider Nährstoffe in der abfiltrierten Salzlösung festgestellt werden, wobei die Abnahme bei der Substratmischung mit 30 % neuzeitlicher Holzkohle am größten war. Dies passt zu Beobachtungen von LEHMANN ET AL. (2003) und RONDON ET AL. (2007) die eine erhöhte Kationenaustauschkapazität mit zunehmender Holzkohle-Beigabe feststellten. CHENG ET AL. (2008) beschrieben weiters eine durch die Alterung bedingte Zunahme der Kationenaustauschkapazität. ZACKRISSON ET AL. (1996) wiesen eine hohe Adsorptionsfähigkeit von Holzkohle nach, wobei diese ab einem Alter von 100 Jahren wieder abnahm. Um diesen Zusammenhang näher zu erforschen wäre eine Altersbestimmung der verwendeten neuzeitlichen Holzkohle interessant. Die rezente Holzkohle hielt hingegen weder Ammonium noch Phosphat zurück. Das Gegenteil wurde von DÜNISCH ET AL. (2007) festgestellt. Sie beobachteten an frischer, in den Boden eingebrachter Holzkohle eine hohe Absorption von Hauptnährstoffen.

Die Alterung der Holzkohle ist auch in der Thermoanalyse deutlich erkennbar. Während der Wärmestrom für die Substratmischungen mit rezenter Holzkohle einen Peak bei rund 520 °C aufweist, liegt der Peak für Substratmischungen mit neuzeitlicher Holzkohle schon deutlich früher, bei rund 420 °C. Ebenso ist die Enthalpie bei den Substratmischungen mit rezenter Holzkohle deutlich größer als bei den Substratmischungen mit neuzeitlicher Holzkohle. Beide Beobachtungen weisen auf ein durch die Alterung zunehmendes O/C- und H/C-Verhältnis hin – ein Effekt der auch von LIANG ET AL. (2006) beschrieben wurde.

Eine mögliche Erklärung für den negativen Einfluss der neuzeitlichen Holzkohle auf das Pflanzenwachstum könnte der durch ihre Beigabe bedingte Nährstoffrückhalt sein, durch welchen möglicherweise die Nährstoffe nicht pflanzenverfügbar waren. DEENIK ET AL. (2010) stellten mit steigendem Holzkohleanteil eine geringere Nährstoffaufnahme fest, LEHMANN ET AL. (2003) beobachteten hingegen mit steigendem Holzkohleanteil eine höhere Nährstoffkonzentration in den Blättern. Da im durchgeführten Pflanzversuch mit Alexandrinerklee eine Leguminose gewählt wurde, konnte nur ein Stickstoffmangel ausgeschlossen werden, einem eventuellen Mangel an anderen Nährstoffen wurde nicht gegengesteuert.

Auch ein Einfluss der Rahmenbedingungen wie Umgebungstemperatur, Sonneneinstrahlung oder Luftfeuchtigkeit kann nicht ausgeschlossen werden, da die Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle und die Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle zeitlich versetzt durchgeführt wurden.

Da in der Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle nur die Varianten 5 % und 30 % Holzkohle untersucht wurden, bleibt offen ab welcher Holzkohlezugabe der negative Effekt auf das Pflanzenwachstum auftritt und ob es eventuell einen Prozentsatz gibt bei dem ein positiver Effekt eintritt. Ergänzende Pflanzversuche mit weiteren Mischungsverhältnissen wären in diesem Zusammenhang sinnvoll. Weiters wären zusätzliche Versuche mit höherer Stichprobenanzahl zur Ermittlung des Einflusses der Korngröße interessant, da dieser Einfluss in der vorliegenden Arbeit nur am Rande untersucht wurde.

6 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von rezenter und historischer, aus der frühen Neuzeit stammender, Holzkohle auf das juvenile Pflanzenwachstum. Hintergrund ist das zunehmende Interesse am Einsatz von pyrolisiertem, organischem Material zur Bodenverbesserung sowie als Kohlenstoffspeicher. Um den Einsatz für diese Zwecke zu rechtfertigen, muss gewährleistet sein, dass pyrolisierte Biomasse positive Auswirkungen auf den Boden sowie die darauf wachsende Biomasse hat,

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Holzkohle auf das Pflanzenwachstum wurde ein Wachstumstest mit Alexandrinerklee (*Trifolium alexandrinum*) sowie zwei Holzkohle verschiedenen Alters durchgeführt. Eine der beiden Holzkohlearten wurde von einem Köhler, der noch heute nach traditioneller Art Holzkohle produziert, bezogen, die zweite stammte von einer archäologischen Köhlerstätte aus der frühen Neuzeit. Beide Holzkohlearten wurden in eine grobe (2 -8 mm) und eine feine (< 0,63 mm) Fraktion zerkleinert und einem nährstoffarmen Standardsubstrat in verschiedenen Prozentsätzen (30 %, 20 %, 10 %, 5 %, 0 %) zugegeben.

Der Einfluss der Holzkohle-Beigabe auf Pflanzenentwicklung, Biomasse sowie auf ausgewählte Bodenparameter (Volumengewicht, Wasserkapazität, Glühverlust) und den Nährstoffrückhalt wurde mittels Regressionsanalyse und Varianzanalyse bestimmt. Zusätzlich wurden die mit Holzkohle versetzten Böden mittels ATR-FTIR (Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transform-Infrarot)-Spektroskopie und STA (Simultane Thermoanalyse) charakterisiert.

Für das mit 30 % neuzeitlicher Holzkohle versetzte Vergleichssubstrat wurde eine signifikante Abnahme der Biomasse festgestellt, für alle anderen Beigabemengen konnte kein signifikanter Einfluss festgestellt werden. Der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Alter und Korngröße der Holzkohle auf die Biomasse konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Alter, Korngröße und prozentuelle Zugabe der Holzkohle wiesen einen signifikanten Einfluss auf alle Bodenparameter mit Ausnahme der Wasserkapazität auf. Eine getrennte Auswertung der beiden Versuchsreihen ergab für die Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle einen signifikanten Effekt der prozentuellen Holzkohlezugabe sowie der Wechselwirkung zwischen Holzkohlezugabe und Korngröße auf das Volumengewicht, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserkapazität. In der Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle hatten die Korngröße sowie die Wechselwirkung von Korngröße und prozentueller Holzkohlezugabe keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserkapazität, alle anderen Faktoren und Wechselwirkungen waren signifikant. Der Glühverlust wurde von allen Faktoren und Wechselwirkungen signifikant beeinflusst. Ein signifikanter Einfluss der Bodenparameter auf die Biomasse konnte für die Wasserkapazität in beiden Versuchsreihen und für den Glühverlust in der Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle festgestellt werden.

Ein Nährstoffrückhalt wurde nur in den mit neuzeitlicher Holzkohle versetzten Vergleichssubstraten beobachtet, von der rezenten Holzkohle wurden keine Nährstoffe rückgehalten.

Mittels ATR-FTIR konnte die Verunreinigung der neuzeitlichen Holzkohle mit mineralischen Komponenten gezeigt werden. Weiters wurden Hinweise auf Abbauprozesse gefunden.

Die Ergebnisse der Simultanen Thermoanalyse bestätigten die Alterung der neuzeitlichen Holzkohle, da sich die Peaks der DSC-Kurven der neuzeitlichen Holzkohle verglichen mit der rezenten Holzkohle in einen niedrigeren Temperaturbereich verschoben und der Wärmeinhalt abnahm.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Holzkohle Alterungsprozessen und damit verbunden auch Abbauprozessen unterliegt, die ihr Verhalten im Boden sowie die Wechselwirkungen mit der Biomasse deutlich beeinflussen. Bevor ein großflächiger Einsatz von pyrogener Biomasse zur Bodenverbesserung und Kohlenstoffspeicherung angedacht werden kann, sind daher noch zahlreiche Forschungsarbeiten erforderlich.

7 Verzeichnisse

7.1 Literaturverzeichnis

Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen - Kompostverordnung (idF. v. 01.09.2001). BGBl. II Nr. 292/2001.

ANTAL M.J., GRØNLI M. (2003): The Art, Science, and Technology of Charcoal Production†. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42: 1619-1640. doi: 10.1021/ie0207919.

AST H. (2000): Rohr im Gebirge - Heimat der Köhler. Rohr im Gebirge: Gemeindeamt Rohr im Gebirge.

BACKHAUS K. (2003): Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. 10. Aufl., Berlin [u.a.]: Springer.

BALDOCK J.A., SMERNIK R.J. (2002): Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry* 33: 1093-1109. doi: 10.1016/s0146-6380(02)00062-1.

BASU P. (2010): Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory. Amsterdam [u.a.]: Elsevier.

BECK D.A., JOHNSON G.R., SPOLEK G.A. (2011): Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environmental Pollution* 159: 2111-2118. doi: 10.1016/j.envpol.2011.01.022.

BERGMAN P.C.A., BOERSMA A.R., KIEL J.H.A., PRINS M.J., PTASINSKI K.J. (2005): Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass: ECN-C--05-067. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), ECN Biomass.

BIRD M.I., MOYO C., VEENENDAAL E.M., LLOYD J., FROST P. (1999): Stability of elemental carbon in a savanna soil. *Global Biogeochemical Cycles* 13: 923-932. doi: 10.1029/1999gb900067.

BLUME H.-P., BRÜMMER G.W. (2010): Scheffer/Schachtschabel – Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Aufl., Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.

BORNEMANN L.C., KOOKANA R.S., WELP G. (2007): Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere* 67: 1033-1042. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.052.

BORTZ J. (1999): Statistik für Sozialwissenschaftler. 5. Aufl., Berlin [u.a.]: Springer.

BRAADBAART F., POOLE I. (2008): Morphological, chemical and physical changes during charcoalification of wood and its relevance to archaeological contexts. *Journal of Archaeological Science* 35: 2434-2445. doi: 10.1016/j.jas.2008.03.016.

BRIDGWATER T. (2007): IEA Bioenergy 27th update. *Biomass and Bioenergy* 31: VII-XVIII. doi: 10.1016/s0961-9534(07)00047-5.

- BRODOWSKI S., AMELUNG W., HAUMAIER L., ABETZ C., ZECH W. (2005): Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Geoderma* 128: 116-129. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.12.019.
- BROWN R.A. (2009): Biochar Production Technology. In LEHMANN J. (Hrsg.): *Biochar for environmental management science and technology*. London [u.a.]: Earthscan, 127-156.
- BROWN R.A., KERCHER A.K., NGUYEN T.H., NAGLE D.C., BALL W.P. (2006): Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry* 37: 321-333. doi: 10.1016/j.orggeochem.2005.10.008.
- CHENG C.-H., LEHMANN J., ENGELHARD M.H. (2008): Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 1598-1610. doi: 10.1016/j.gca.2008.01.010.
- CHENG C.-H., LEHMANN J., THIES J.E., BURTON S.D., ENGELHARD M.H. (2006): Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry* 37: 1477-1488. doi: 10.1016/j.orggeochem.2006.06.022.
- CHUN Y., SHENG G., CHIOU C.T., XING B. (2004): Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environmental Science & Technology* 38: 4649-4655. doi: 10.1021/es035034w.
- CLAUß G., FINZE F.-R., PARTZSCH, L. (2004): *Statistik für Soziologen, Pädagogen, Psychologen und Mediziner*. Grundlagen. 5. Aufl., Frankfurt am Main: Deutscher (Harri).
- CZIMCZIK C.I., PRESTON C.M., SCHMIDT M.W.I., WERNER R.A., SCHULZE E.-D. (2002): Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry* 33: 1207-1223. doi: 10.1016/s0146-6380(02)00137-7.
- CZIMCZIK C. I., SCHMIDT M.W.I., SCHULZE E.-D. (2005): Effects of increasing fire frequency on black carbon and organic matter in Podzols of Siberian Scots pine forests. *European Journal of Soil Science* 56: 417-428. doi: 10.1111/j.1365-2389.2004.00665.x.
- DE MARCO I., CABALLERO B.M., CHOMÓN M.J., LARESGOITI M.F., TORRES A., FERNÁNDEZ G., ARNAIZ S. (2008): Pyrolysis of electrical and electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82: 179-183. doi: 10.1016/j.jaap.2008.03.011.
- DEENIK J.L., MCCLELLAN T., UEHARA G., ANTAL M.J., CAMPBELL S. (2010): Charcoal Volatile Matter Content Influences Plant Growth and Soil Nitrogen Transformations. *Soil Science Society of America Journal* 74: 1259-1270. doi: 10.2136/sssaj2009.0115.
- DELUCA T.H., MACKENZIE M.D., GUNDALE M.J. HOLBEN W.E. (2006): Wildfire-Produced Charcoal Directly Influences Nitrogen Cycling in Ponderosa Pine Forests. *Soil Science Society of America Journal* 70: 448-453. doi: 10.2136/sssaj2005.0096.

- DEMIRBAS A. (2006): Production and Characterization of Bio-Chars from Biomass via Pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 28: 413-422. doi: 10.1080/009083190927895.
- DEMIRBAS A. (2009): Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management* 50: 2782-2801. doi: 10.1016/j.enconman.2009.06.035.
- DIERSCHKE H. (1989): Symphänologische Aufnahme- und Bestimmungsschlüssel für Blütenpflanzen und ihre Gesellschaften in Mitteleuropa. *Tuexenia* 9: 477-484.
- DÜNISCH O., VALMIQUI C.L., SEEHANN G., DONATH J., MONTÓIA V.R., SCHWARZ T. (2007): Retention properties of wood residues and their potential for soil amelioration. *Wood Science and Technology* 41: 169-189. doi: 10.1007/s00226-006-0098-1.
- EUROPÄISCHER KÖHLERVEREIN E.V. (EKV) (2008): Köhlerhandwerk im Laufe der Zeit. Ablauf eines historischen Meilerbetriebes. http://www.europkoehler.com/pdf/Tafel_1b.pdf (Zugriff am 17.04.2012).
- ELMQUIST M., CORNELISSEN G., KUKULSKA Z., GUSTAFSSON Ö. (2006): Distinct oxidative stabilities of char versus soot black carbon: Implications for quantification and environmental recalcitrance. *Global Biogeochemical Cycles* 20: GB2009. doi: 10.1029/2005gb002629.
- FAVILLI F., CHERUBINI P., COLLENBERG M., EGLI M., SARTORI G., SCHOCH W., HAEBERLI W. (2010): Charcoal fragments of Alpine soils as an indicator of landscape evolution during the Holocene in Val di Sole (Trentino, Italy). *The Holocene* 20: 67-79. doi: 10.1177/0959683609348850.
- FAVILLI F., EGLI M., CHERUBINI P., SARTORI G., HAEBERLI W., DELBOS E. (2008): Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma* 145: 355-369. doi: 10.1016/j.geoderma.2008.04.002.
- GAVIN D.G. (2003): Forest soil disturbance intervals inferred from soil charcoal radiocarbon dates. *Canadian Journal of Forest Research* 33: 2514-2518. doi: 10.1139/X03-185.
- GEMEINDE ROHR IM GEBIRGE (s.a.): D'Kohlstatt. <http://www.rohr-gebirge.at/d-Kohlstatt.156.0.html> (Zugriff am 17.04.2012)
- GLASER B., HAUMAIER L., GUGGENBERGER G., ZECH W. (1998): Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry* 29: 811-819. doi: 10.1016/s0146-6380(98)00194-6.
- GLASER B., HAUMAIER L., GUGGENBERGER G., ZECH W. (2001): The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 88: 37-41. doi: 10.1007/s001140000193.
- GUNDALE M.J., DELUCA T.H. (2007): Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of *Koeleria macrantha* in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem. *Biology and Fertility of Soils* 43: 303-311. doi: 10.1007/s00374-006-0106-5.

- GUNDALE M.J., DELUCA T.H. (2006): Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *Forest Ecology and Management* 231: 86-93. doi: 10.1016/j.foreco.2006.05.004.
- GUO J., CHONG LUA A. (1998): Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 46: 113-125. doi: 10.1016/s0165-2370(98)00074-6.
- GÜNZLER H., GREMLICH H.-U. (2003): IR-Spektroskopie: Eine Einführung. 4. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH.
- HAGHSERESHT F., LU G.Q.; WHITTAKER A.K. (1999): Carbon structure and porosity of carbonaceous adsorbents in relation to their adsorption properties. *Carbon* 37: 1491-1497. doi: 10.1016/s0008-6223(99)00012-3.
- HAMMES K., SMERNIK R.J., SKJEMSTAD J.O., HERZOG A., VOGT U.F. SCHMIDT M.W.I. (2006): Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. *Organic Geochemistry* 37: 1629-1633. doi: 10.1016/j.orggeochem.2006.07.003.
- IANNUCCI A. (2004): Effect of generation of inbreeding, cutting treatment and year on agronomic traits in berseem populations. *Euphytica* 136: 103-113. doi: 10.1023/B:EUPH.0000030655.30922.a1.
- JAMES G., SABATINI D.A., CHIOU C.T., RUTHERFORD D., SCOTT A.C., KARAPANAGIOTI H.K. (2005): Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Research* 39: 549-558. doi: 10.1016/j.watres.2004.10.015.
- KALTSCHMITT M. (2001): Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin [u.a.]: Springer.
- KLEMM S. (2003): Montanarchäologie in den Eisenerzer Alpen, Steiermark: Archäologische und naturwissenschaftliche Untersuchungen zum prähistorischen Kupferbergbau in der Eisenerzer Ramsau. Wien: Verl. d. Österr. Akad. d. Wiss.
- LEHMANN J., GAUNT J., RONDON M. (2006): Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11: 395-419. doi: 10.1007/s11027-005-9006-5.
- LEHMANN J., JOSEPH S. (2009): Biochar for Environmental Management: An Introduction. In LEHMANN, J. (Hrsg.): *Biochar for environmental management science and technology*. London [u.a.]: Earthscan. 1-12.
- LEHMANN J., LIANG B., SOLOMON D., LEROTIC M., LUIZÃO F.J., KINYANGI J., SCHÄFER T., WIRICK S., JACOBSEN CH. (2005): Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. *Global Biogeochemical Cycles* 19: GB1013. doi: 10.1029/2004gb002435.
- LEHMANN J., DA SILVA J.P., STEINER CH., NEHLS T., ZECH W., GLASER B. (2003): Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil* 249: 343-357. doi: 10.1023/a:1022833116184.

- LIANG B., LEHMANN J., SOLOMON D., KINYANGI J., GROSSMAN J., O'NEILL B., SKJEMSTAD J.O., THIES J., LUIZÃO F.J., PETERSEN J., NEVES E.G. (2006): Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soil Science Society of America Journal 70: 1719-1730. doi: 10.2136/sssaj2005.0383.
- MAJOR J., STEINER CH., DOWNIE A., LEHMANN J. (2009): Biochar Effects on Nutrient Leaching. In LEHMANN, J. (Hrsg.): Biochar for environmental management science and technology. London [u.a.]: Earthscan. 271-287.
- MALKOW T. (2004): Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. Waste Management 24: 53-79. doi: 10.1016/s0956-053x(03)00038-2.
- MASIELLO C.A. (2004): New directions in black carbon organic geochemistry. Marine Chemistry 92: 201-213. doi: 10.1016/j.marchem.2004.06.043.
- MCKENDRY P. (2002): Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. Bioresource Technology 83: 37-46. doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- NGUYEN B.T., LEHMANN J. (2009): Black carbon decomposition under varying water regimes. Organic Geochemistry 40: 846-853. doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.05.004.
- OTTO M. (2011): Analytische Chemie. 4. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH.
- PEACOCKE C., JOSEPH S. (S.A.): Notes on Terminology and Technology in Thermal Conversion. <http://www.biochar-international.org/images/Terminology.doc> (Zugriff am 17.04.2012)
- PIETIKÄINEN J., KIIKKILÄ O., FRITZE H. (2000): Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus. Oikos 89: 231-242. doi: 10.1034/j.1600-0706.2000.890203.x.
- PRESTON C.M., SCHMIDT M.W.I. (2006): Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. Biogeosciences 3: 397-420. doi: 10.5194/bg-3-397-2006.
- PULIDO-NOVICIO L., HATA T., KURIMOTO Y., DOI S., ISHIHARA S., IMAMURA Y. (2001): Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process. Journal of Wood Science 47: 48-57. doi: 10.1007/BF00776645.
- RASCH D., VERDOOREN L.R. (2007): Planung und Auswertung von Versuchen und Erhebungen. 2. Aufl., München, Wien: Oldenbourg.
- RONDON M.A., LEHMANN J., RAMÍREZ J., HURTADO M.L. (2007): Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with biochar additions. Biology and Fertility of Soils 43: 699-708. doi: 10.1007/s00374-006-0152-z.
- SCHMIDT M.W.I., NOACK A.G. (2000): Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. Global Biogeochemical Cycles 14: 777-793. doi: 10.1029/1999GB001208.

- SCHMIDT M.W.I., SKJEMSTAD J.O., CZIMCZIK C.I., GLASER B., PRENTICE K.M., GELINAS Y., KUHLBUSCH T.A.J. (2001): Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 15: 163-167. doi: 10.1029/2000GB001284.
- SCHWEDT, G. (2008): *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*. 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH.
- SEYFERT F. (1960): *Phänologie*. Wittenberg Lutherstadt: Ziemsen.
- SHARMA V.K., FORTUNA F., MINCARINI M., BERILLO M., CORNACCHIA G. (2000): Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment. *Applied Energy* 65: 381-394. doi: 10.1016/s0306-2619(99)00085-9.
- SKJEMSTAD J.O., CLARKE P., TAYLER J.A., OADES J.M., MCCLURE S.G. (1996): The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research* 34: 251-271. doi: 10.1071/SR9960251.
- SKOOG D.A., LEARY J.J. (1996): *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Berlin [u.a.]: Springer.
- SMIDT E., LECHNER P. (2005): Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochimica Acta* 438: 22-28. doi: 10.1016/j.tca.2005.08.013.
- SOHI S., LOPEZ-CAPEL E., KRULL E., BOL R. (2009): Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. *CSIRO Land and Water Science Report* 5/09. CSIRO.
- TRYON E.H. (1948): Effect of Charcoal on Certain Physical, Chemical, and Biological Properties of Forest Soils. *Ecological Monographs* 18: 81-115.
- VAMVUKA D. (2011): Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—An overview. *International Journal of Energy Research* 35: 835-862. doi: 10.1002/er.1804.
- WILLIAMS P.T., BESLER S. (1996): The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy* 7: 233-250. doi: 10.1016/0960-1481(96)00006-7.
- YANG H., YAN R., CHEN H., LEE D.H., ZHENG C. (2007): Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86: 1781-1788. doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- ZACKRISSON O., NILSSON M.C., WARDLE D.A. (1996): Key ecological function of charcoal from wildfire in the boreal forest. *Oikos* 77: 10-19. doi: 10.2307/3545580.

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Wirkungskreis von Biokohle (LEHMANN UND JOSEPH, 2009).....	2
Abbildung 2.1:	van Krevelen Plot für einige ausgewählte Materialien, modifiziert nach HAMMES ET AL. (2006).....	7
Abbildung 2.2:	Eigenschaften des Black Carbon-Kontinuums (modifiziert nach ELMQUIST ET AL. (2006) und MASIELLO (2004))	8
Abbildung 2.3:	Anwendbarkeit der Analysemethoden zur BC-Bestimmung (MASIELLO, 2004).....	11
Abbildung 2.4:	(a) Elementare Zusammensetzung von Holzkohle, (b) H/C- und O/C-Verhältnis von Holzkohle, HA = frische Holzkohle überzogen mit einer Schicht aus Huminsäuren, BC30 und BC70 = frische Holzkohle bei 30 °C bzw. 70 °C für 12 Monate in einem Inkubationsversuch gealtert (modifiziert nach CHENG ET AL. (2008))	13
Abbildung 2.5:	Mittlerer Gehalt und Standardabweichung von Black Carbon in Terra Preta Böden (●) und umgebenden Oxisolen (○) mit zunehmender Bodenprofiltiefe (modifiziert nach GLASER ET AL. (2001))	15
Abbildung 3.1:	Fraktion < 0,63 mm (links), Fraktion 2-8 mm (rechts), Maßstab in cm	27
Abbildung 3.2:	oben: Substratmischungen mit 30, 20, 10, 5, 0 % grober rezenter Holzkohle unten: Substratmischungen mit 30, 20, 10, 5, 0 % feiner rezenter Holzkohle	31
Abbildung 3.3:	Aufstellungsplan Versuchsreihe RK, Zeile 3 / Spalte D und Zeile 4 / Spalte E wurden nicht ausgewertet. RK ... rezente Holzkohle, 0 – 30 ... Holzkohleanteil, F ... Korngröße „fein“, G ... Korngröße „grob“, Leer ... leere Kontrollschalen.....	33
Abbildung 3.4:	Versuchsanordnung Versuchsreihe RK.....	33
Abbildung 3.5:	Aufstellungsplan Versuchsreihe NK, NK ... neuzeitliche Holzkohle, F ... Korngröße „fein“, G ... Korngröße „grob“, 0 – 30 ... Holzkohleanteil, Leer ... leere Kontrollschalen.....	34
Abbildung 3.6:	Wuchsform anhand eines Beispielen.....	36
Abbildung 4.1:	lineare Regression zwischen den Parameter „Feuchtmasse“ und „Individuenzahl“ bei Versuchsreihe RK	44
Abbildung 4.2:	lineare Regression zwischen den Parameter „Feuchtmasse“ und „Individuenzahl“ bei Versuchsreihe NK	45
Abbildung 4.3:	lineare Regression zwischen den Parametern „Feuchtmasse“ und „Gießmenge“ bei Versuchsreihe RK	46
Abbildung 4.4:	lineare Regression zwischen den Parametern „Feuchtmasse“ und „Gießmenge“ bei Versuchsreihe NK	47
Abbildung 4.5:	lineare Regression zwischen „Volumengewicht“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe RK	63
Abbildung 4.6:	lineare Regression zwischen „Wasserkapazität“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe RK	64

Abbildung 4.7: lineare Regression zwischen „Glühverlust“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe RK	65
Abbildung 4.8: lineare Regression zwischen „Volumengewicht“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe NK	66
Abbildung 4.9: lineare Regression zwischen „Wasserkapazität“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe NK	67
Abbildung 4.10: lineare Regression zwischen „Glühverlust“ und „Feuchtmasse“ für Versuchsreihe NK	68
Abbildung 4.11: ATR-Spektren (RK 100 = pure rezente Holzkohle, NK 100 = pure neuzeitliche Holzkohle ,Siebfraktion 4-8 mm)	73
Abbildung 4.12: ATR-Spektren der Substratmischungen mit 30 % rezenter und 30 % neuzeitlicher Holzkohle	74
Abbildung 4.13: TG- sowie DSC- Kurve der Versuchsreihe RK	75
Abbildung 4.14: TG- sowie DSC Kurve der Versuchsreihe NK.....	75
Abbildung 4.15: Wärmeinhalt in Abhängigkeit vom Holzkohleanteil. (●) ... Versuchsreihe NK, (■) ... Versuchreihe RK.....	76
Abbildung 4.16: Vergleich TG und DSC Kurve der Substratmischungen mit 30 % RK und 30 % NK.....	77

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Beispiele für den Lignin-, Zellulose- und Hemizelluloseanteil von Biomasse	5
Tabelle 2.2: Beispiele für die Elementgehalte von pyrolisierter Biomasse	6
Tabelle 2.3: Temperaturbereiche der pyrolytischen Zersetzung von Hemizellulose, Zellulose und Lignin	6
Tabelle 2.4: Fester Pyrolyserückstand bei getrennter Thermogravimetrischer Analyse von Hemizellulose, Zellulose und Lignin.....	7
Tabelle 2.5: Haupt- und Spurenelemente, angeordnet nach abnehmendem Gehalt in der Pflanzensubstanz (nach BLUME UND BRÜMMER (2010)).....	14
Tabelle 2.6: Beispiele für den Kohlenstoff- und Nährstoffgehalt von Holzkohle ...	16
Tabelle 2.7: Auswirkungen der Holzkohlebeigabe auf das verfügbare Bodenwasser je nach Bodenart (modifiziert nach TRYON (1948)).....	19
Tabelle 2.8: Typischer Ertrag an flüssigen, festen und gasförmigen Produkten bei Pyrolyse und Vergasung von Holz (Referenz = trockenes Holz) (BRIDGWATER, 2007)	21
Tabelle 3.1: Probenbezeichnung	31
Tabelle 3.2: Beispiel der Mischungsverhältnisse für 1000 ml Substratmischung, Umrechnung von Volumen auf Gewicht mit $\rho_{\text{RK-grob}} = 0,18 \text{ g/ml}$, $\rho_{\text{NK-grob}} = 0,26 \text{ g/ml}$ und $\rho_{\text{Referenz}} = 0,60 \text{ g/ml}$	32
Tabelle 4.1: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit abhängiger Variable = Feuchtmasse und Faktor = Zeile; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	46
Tabelle 4.2: Multivariate Varianzanalyse über alle Werte – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen	48
Tabelle 4.3: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Wasserkapazität (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	48
Tabelle 4.4: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Glühverlust (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	49
Tabelle 4.5: Multivariate Varianzanalyse für Versuchsreihe RK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen	49
Tabelle 4.6: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Wasserkapazität (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	50
Tabelle 4.7: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Glühverlust (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	50
Tabelle 4.8: Rechnerisch ermittelte Organikgehalte für die Substratmischungen mit rezenter Holzkohle.....	51

Tabelle 4.9: Multivariate Varianzanalyse für Versuchsreihe NK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen	51
Tabelle 4.10: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Wasserkapazität (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	51
Tabelle 4.11: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Glühverlust (% TM); 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	52
Tabelle 4.12: Rechnerisch ermittelte Organikgehalte für die Substratmischungen mit neuzeitlicher Holzkohle.....	52
Tabelle 4.13: Einfache Varianzanalyse über alle Werte – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht... ..	53
Tabelle 4.14: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	53
Tabelle 4.15: Einfache Varianzanalyse für Versuchsreihe RK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht.....	53
Tabelle 4.16: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	54
Tabelle 4.17: Einfache Varianzanalyse für Versuchsreihe NK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht.....	54
Tabelle 4.18: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	55
Tabelle 4.19 Einfache Varianzanalyse für Korngröße „grob“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht.....	55
Tabelle 4.20: Post-Hoc Test für Korngröße „grob“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	55
Tabelle 4.21: Einfache Varianzanalyse für Korngröße „fein“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = Volumengewicht.....	56
Tabelle 4.22: Post-Hoc Test für Korngröße „fein“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable Volumengewicht; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	56
Tabelle 4.23: Wasserkapazität und Volumengewicht für 70 % rezente Holzkohle.	57
Tabelle 4.24: 3fache Varianzanalyse über alle Werte – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkungen; abhängige Variable = relative Feuchtmasse.....	58

Tabelle 4.25: Post-Hoc Test über alle Werte mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	59
Tabelle 4.26: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe RK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse.....	59
Tabelle 4.27: Post-Hoc Test für Versuchsreihe RK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	60
Tabelle 4.28: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe NK – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse.....	60
Tabelle 4.29: Post-Hoc Test für Versuchsreihe NK mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	60
Tabelle 4.30: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe „grob“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse.....	61
Tabelle 4.31: Post-Hoc Test für Versuchsreihe „grob“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	61
Tabelle 4.32: Zweifache Varianzanalyse für Versuchsreihe „fein“ – Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie der Wechselwirkung; abhängige Variable = relative Feuchtmasse	62
Tabelle 4.33: Post-Hoc Test für Versuchsreihe „fein“ mit dem Faktor Prozent und der abhängigen Variable relative Feuchtmasse; 95 % Konfidenzintervall des Mittelwerts [Untergrenze; Obergrenze].....	62
Tabelle 4.34: lineare Regression zwischen Volumengewicht und Feuchtmasse für Versuchsreihe RK; Ergebnis	63
Tabelle 4.35: lineare Regression zwischen Wasserkapazität und Feuchtmasse für Versuchsreihe RK; Ergebnis	63
Tabelle 4.36: lineare Regression zwischen Glühverlust und Feuchtmasse für Versuchsreihe RK; Ergebnis	64
Tabelle 4.37: lineare Regression zwischen Volumengewicht und Feuchtmasse für Versuchsreihe NK; Ergebnis	65
Tabelle 4.38: lineare Regression zwischen Wasserkapazität und Feuchtmasse für Versuchsreihe NK	66
Tabelle 4.39: lineare Regression zwischen Glühverlust und Feuchtmasse für Versuchsreihe NK	67
Tabelle 4.40: Signifikanzen der untersuchten Faktoren und Faktorkombinationen ...	69
Tabelle 4.41: Signifikanzen des Steigungsparameters β_1 der durchgeführten Regressionsanalysen.....	70

Tabelle 4.42: Mittelwerte $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ in der abfiltrierten Salzlösung nach Kontakt mit den Proben.....	71
Tabelle 4.43: Mittelwerte des mit deionisiertem Wasser aus den Feuchproben eluierbaren $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$	71
Tabelle 4.44: pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der abfiltrierten Salzlösung sowie des mit deionisiertem Wasser hergestellten Eluats.....	72
Tabelle 4.45: Wärmeinhalt der untersuchten Proben nach Holzkohleanteil und Versuchsreihe im Temperaturbereich 30 °C bis 650 °C	76

8 Anhang

Anhang 1: Messwerte der Bodenparameter

Probe	Volumengewicht	Wasserkapazität	Glühverlust
	<i>kg FM/l</i>	<i>% TM</i>	<i>% TM</i>
RK-0-F	0,82	129,1	13,9
	0,83	126,7	13,9
RK-5-F	0,88	120,4	15,8
	0,90	128,7	15,9
RK-10-F	0,84	131,4	17,6
	0,87	127,3	17,6
RK-20-F	0,80	131,9	20,6
	0,79	125,4	20,4
RK-30-F	0,67	132,4	25,7
	0,69	130,7	25,5
RK-70-F	0,52	106,8	-
	0,52	108,6	-
RK-0-G	0,88	116,6	14,0
	0,89	115,5	14,0
RK-5-G	0,84	128,3	16,1
	0,82	122,0	16,1
RK-10-G	0,83	126,3	17,3
	0,83	121,7	17,1
RK-20-G	0,77	123,9	21,6
	0,77	124,5	21,5
RK-30-G	0,70	123,1	23,8
	0,70	122,8	23,7
RK-70-G	0,36	121,1	-
	0,36	106,4	-

Probe	Volumengewicht	Wasserkapazität	Glühverlust
	<i>kg FM/l</i>	<i>% TM</i>	<i>% TM</i>
NK-0-F	0,76	123,3	14,0
	0,76	127,6	14,1
NK-5-F	0,77	111,5	15,8
	0,76	111,3	15,7
NK-10-F	0,76	-	-
	0,78	-	-
NK-20-F	0,80	-	-
	0,79	-	-
NK-30-F	0,80	97,6	23,5
	0,80	97,4	23,5
NK-0-G	0,76	132,3	13,6
	0,77	123,3	13,6
NK-5-G	0,76	114,3	15,5
	0,75	108,8	15,4
NK-10-G	0,74	-	-
	0,75	-	-
NK-20-G	0,72	-	-
	0,73	-	-
NK-30-G	0,68	104,0	21,5
	0,68	110,4	21,6

Anhang 2: Ergebnisse des Pflanzversuches

Probe	Standort	Feucht- masse	Individuen- anzahl	Deckungs- grad	Blüten- anzahl	Schädigung	Wuchshöhe
		<i>g</i>	<i>Stk.</i>	<i>cm²</i>		<i>0 (keine) - 5 (sehr stark)</i>	<i>cm</i>
RK-0-F	1A	6,804	111	100	2	1	12
	6E	6,265	88	100	0	2	13
	8C	6,348	105	90	0	1	10
RK-5-F	1E	6,517	106	50	0	3	11
	3C	4,571	50	30	1	5	11
	6B	6,927	94	60	1	4	12
RK-10-F	5A	6,586	93	90	0	2	10
	5B	5,838	93	50	0	4	11
	6C	6,514	94	70	0	3	11
RK-20-F	4B	5,751	95	60	0	5	10
	4C	3,517	40	30	0	5	9
	7B	6,752	95	90	1	2	11
RK-30-F	1D	5,695	96	50	0	3	11
	3D	-	-	-	-	-	-
	8D	7,343	92	90	2	1	11
RK-0-G	3B	6,443	111	60	0	4	9
	6A	7,392	79	120	0	3	12
	8E	6,680	85	90	0	2	12
RK-5-G	3A	6,121	102	40	0	3	10
	5E	5,501	70	70	0	3	12
	8A	6,423	85	120	0	3	12
RK-10-G	4A	6,527	102	70	0	4	10
	4E	0,653	12	5	0	3	10
	7D	7,128	108	90	2	1	10
RK-20-G	2B	6,149	88	60	0	3	10
	5D	6,206	101	50	1	5	12
	7C	6,645	103	70	0	3	10
RK-30-G	1B	6,913	96	80	0	1	11
	2C	4,425	55	50	0	5	12
	2E	5,338	94	40	0	5	10

Probe	Standort	Feucht- masse	Individuen- anzahl	Deckungs- grad	Blüten- anzahl	Schädigung	Wuchshöhe
		<i>g</i>	<i>Stk.</i>	<i>cm²</i>		<i>0 (keine) - 5 (sehr stark)</i>	<i>cm</i>
NK-0-F	1B	10,053	136	90	0	0	11
	3B	10,912	138	90	0	0	12
	4B	10,211	133	90	0	0	13
NK-5-F	2B	9,771	131	90	0	0	12
	4D	10,008	137	90	0	0	11
	6D	8,955	127	80	0	0	10
NK-30-F	2D	7,464	85	60	0	0	13
	4C	8,032	114	70	0	0	12
	5A	8,352	130	80	0	0	10
NK-0-G	1A	9,758	132	90	0	0	11
	3A	9,969	130	80	0	0	11
	6B	9,156	131	80	0	0	9
NK-5-G	2C	11,877	132	100	0	0	12
	3D	10,962	134	100	0	0	12
	5C	9,308	128	90	0	0	10
NK-30-G	1C	8,793	123	90	0	0	11
	5D	8,710	125	80	0	0	13
	6A	8,889	126	70	0	0	11

Anhang 3: Nährstoffrückhalt – Gehalt an $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der abfiltrierten Salzlösung nach Kontakt mit den Proben

Versuchsreihe mit rezenter Holzkohle

	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	pH-Wert	el. LF
	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>		
Ausgangskonzentration der Salzlösung	26,51	50,56		
	26,76	50,98		
Konzentrationen der abfiltrierte Salzlösung nach Kontakt mit den Proben				
RK-0	19,93	44,51	6,7	1213
	19,84	44,40		
RK-100-F	23,09	46,31	7,5	763
	23,40	45,46		
RK-100-G	25,41	50,35	6,5	570
	25,50	50,13		

Versuchsreihe mit neuzeitlicher Holzkohle

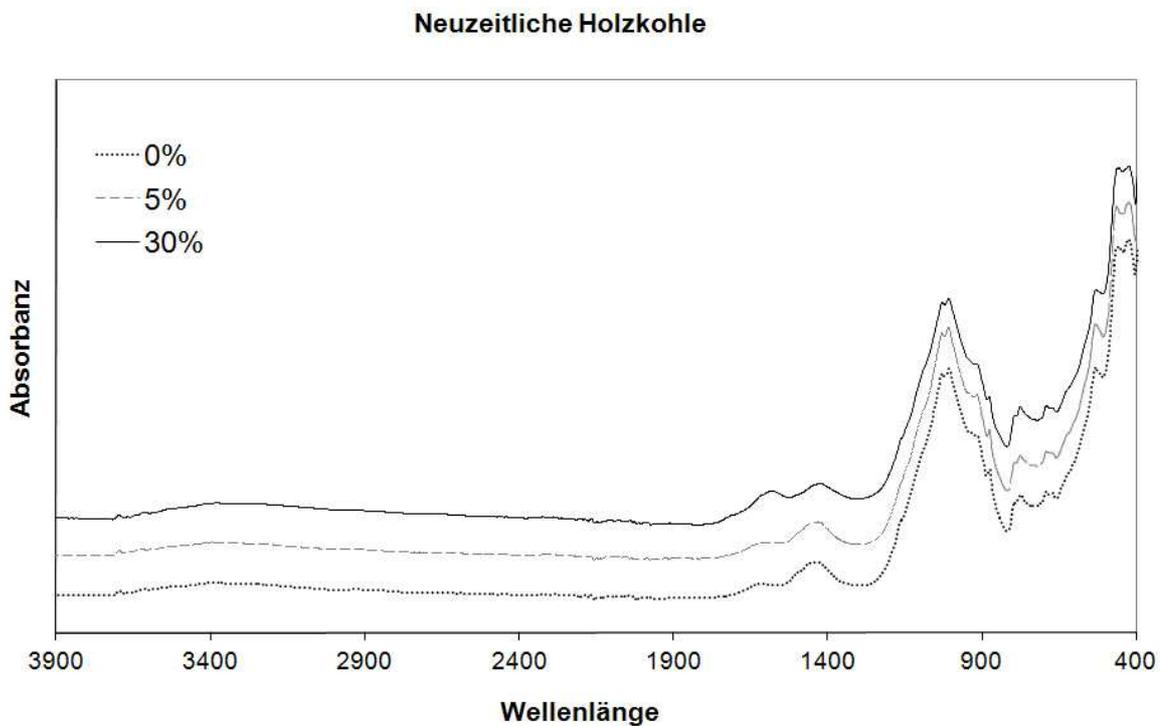
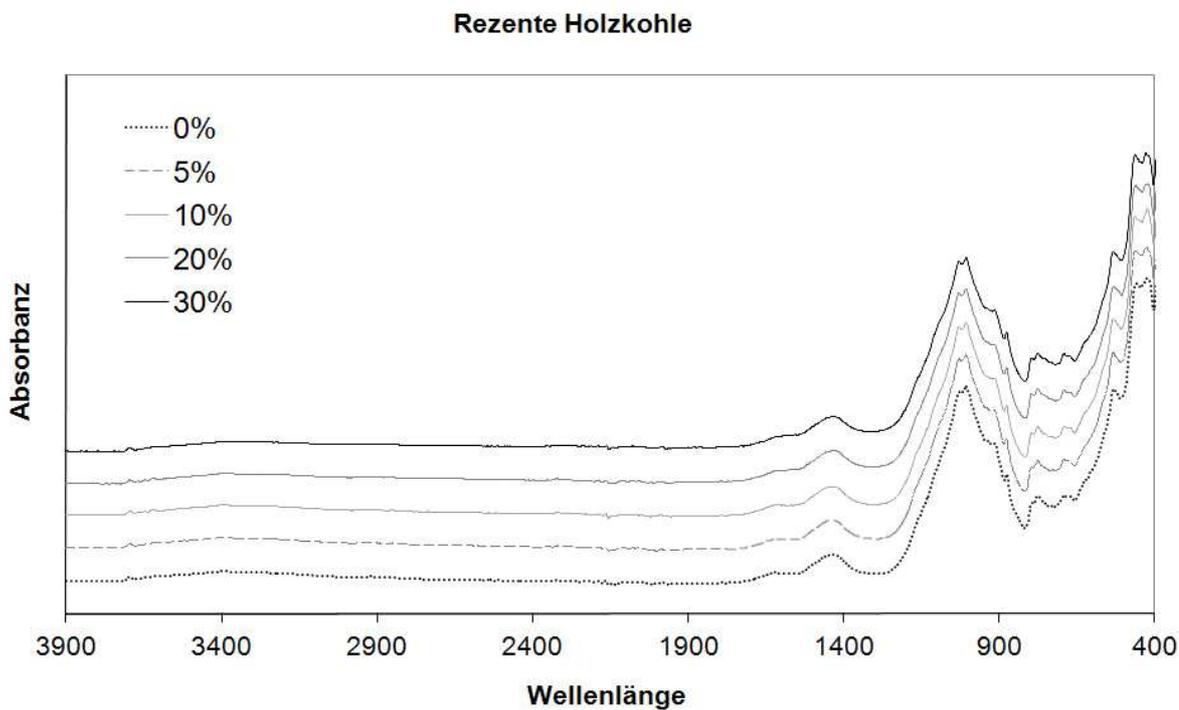
	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	pH-Wert	el. LF
	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>		
Ausgangskonzentration der Salzlösung	25,78	49,82		
	26,29	50,03		
Konzentrationen der abfiltrierte Salzlösung nach Kontakt mit den Proben				
NK-0	20,17	42,07	6,9	1200
	20,17	42,81		
NK-5-F	19,27	40,58	6,8	1298
	19,24	40,16		
NK-30-F	17,21	30,92	6,5	1192
	17,12	30,71		

Anhang 4: Mit deionisiertem Wasser aus den Feuchproben eluierbares $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ sowie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Eluats

Probe	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	pH-Wert	el. LF
	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>		<i>$\mu\text{S/cm}$</i>
<i>rezente Holzkohle</i>				
RK-0	0,09	0,54	7,2	827
	0,10	0,52		
RK-100-F	0,26	0,31	8,0	312
	0,24	0,30		
RK-100-G	0,20	0,36	7,0	132
	0,21	0,37		
<i>neuzeitliche Holzkohle</i>				
NK-0	0,27	0,32	7,3	846
	0,26	0,32		
NK-5-F	0,19	0,31	7,2	953
	0,19	0,04 *		
NK-30-F	0,19	0,08	7,1	939
	0,19	0,08		

* Messfehler

Anhang 4: ATR-FTIR Spektren



Anhang 5: Mittlere Abweichung der einzelnen ATR-FTIR-Messungen vom jeweiligen Mittelwertspektrum

Rezente Holzkohle

Probe RK-0

Wiederholung	% Abweichung
1	0,5
2	0,5
3	0,7
4	0,7
Mittlere Abweichung	0,6

Probe RK-5

Wiederholung	% Abweichung
1	0,3
2	0,3
3	0,5
4	0,5
Mittlere Abweichung	0,4

Probe RK-10

Wiederholung	% Abweichung
1	0,4
2	0,4
3	0,5
4	0,5
Mittlere Abweichung	0,5

Probe RK-20

Wiederholung	% Abweichung
1	0,4
2	0,4
3	0,5
4	0,6
Mittlere Abweichung	0,5

Probe RK-30

Wiederholung	% Abweichung
1	0,4
2	0,4
3	0,5
4	0,5
5	0,6
Mittlere Abweichung	0,5

Probe RK-100

Wiederholung	% Abweichung
1	1,1
2	1,3
3	1,5
4	1,8
Mittlere Abweichung	1,4

Neuzeitliche Holzkohle

Probe NK-0

Wiederholung	% Abweichung
1	0,4
2	0,6
3	0,6
Mittlere Abweichung	0,5

Probe NK-5

Wiederholung	% Abweichung
1	0,4
2	0,5
3	0,5
4	0,5
Mittlere Abweichung	0,5

Probe NK-30

Wiederholung	% Abweichung
1	0,4
2	0,4
3	0,5
4	0,6
Mittlere Abweichung	0,4

Probe NK-100 (Siebdurchgang 4-8 mm)

NK-100 (4-8mm)	% Abweichung
1	1,1
2	1,4
3	2,4
4	2,5
Mittlere Abweichung	1,8