

Kurzbericht

Technisch-naturwissenschaftliche Grundlagen zum Einsatz von Biokohle und Kompost als Bodenadditive für die Immobilisierung von Schadstoffen an Altlastenstandorten

Wien, Februar 2018

Autoren: Gabriel Sigmund¹, Gerhard Soja², Thorsten Hüffer¹, Thilo Hofmann¹

¹ **Projektleitung:** Prof. Dr. Thilo Hofmann, Universität Wien

² **Kooperationspartner:** PD Dr. Gerhard Soja, AIT Austrian Institute of Technology GmbH

Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH

Vorwort

Biokohlen sind ein in der Altlastensanierung **relativ neuer Hilfsstoff**, welcher vielversprechende Eignungen für die Sanierungspraxis hat. Ziel dieses Projektes war es in einem ersten Schritt die grundlegende **Eignung von Biokohle für den Einsatz in der Altlastensanierung** zu untersuchen. Zusätzlich wurde Kompost zur Stimulierung des biologischen Abbaus von organischen Schadstoffen betrachtet.

Biokohlen sind ein festes Produkt, das nach der **thermochemischen Umwandlung von Biomasse** in sauerstofflimitierter Umgebung durch Pyrolyse erhalten wird. Biokohle weist eine Vielzahl von spezifischen und unspezifischen Wechselwirkungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen auf, so dass diese im Boden dauerhaft immobilisiert werden können.

Das hier vorgestellte Konzept zielt auf die **Immobilisierung von Schadstoffen in leicht- bis mittelgradig kontaminierten Standorten** ab. Es ist insbesondere für **Mischkontaminationen** geeignet, sowie für den **großflächigen Einsatz** auf Altstandorten, z.B. ehemaligen Betriebsgeländen, Schießplätzen, oder anderwärtig großflächig mit Schadstoffen verunreinigten Flächen. Biokohle speichert dauerhaft Kohlenstoff im Boden und entzieht diesen somit der Atmosphäre, so dass dies zu einer **Sanierung mit größtmöglichen ökologischen Nutzen durch verringerte CO₂ Emission beiträgt**.

Die im Rahmen des Projektes KOKOSAN durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass Biokohle ein hohes Potenzial hat, erfolgreich in der Altlastensanierung eingesetzt zu werden. Offen sind spezifische Fragen zum Standorteinfluss auf die Schadstoffrückhaltung, zur standortspezifischen Biokohleauswahl und zur Bestimmung von Applikationsraten, sowie die Überprüfung im Feldversuch. Diese Aspekte sollen, wie bereits zu Beginn geplant, in einem Folgeprojekt untersucht werden.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	2
1 Einführung und allgemeine Grundlagen	4
1.1 Anwendungsmöglichkeit von Biokohle in der Sanierung.....	4
1.2 Ziel der Schadstoffimmobilisierung mit Biokohle und Kompost.....	5
1.3 Eigenschaften von Biokohle.....	5
1.4 Wirkungsweise von Biokohle in der Altlastensanierung	6
2 Einsatzbereiche und Rahmenbedingungen.....	7
3 Rechtliche Rahmenbedingungen bezüglich der Qualität von Biokohle.....	9
4 Spezifische technisch-naturwissenschaftliche Grundlagen	9
4.1 Schadstoffimmobilisierung.....	9
4.2 Biokohleauswahl.....	11
5 Empfohlene Vorgehensweise.....	13
6 Beispiele für den erfolgreichen Sanierungseinsatz von Biokohlen.....	14
7 Literaturverweise	15

1 Einführung und allgemeine Grundlagen

1.1 Anwendungsmöglichkeit von Biokohle in der Sanierung

Biokohlen sind ein in der Altlastensanierung **relativ neuer Hilfsstoff**, welcher vielversprechende Eignungen für die Sanierungspraxis hat. Ziel dieses Projektes war es daher in einem ersten Schritt die grundlegende **Eignung von Biokohle für den Einsatz in der Altlastensanierung** zu untersuchen. Zusätzlich wurde Kompost zur Stimulierung des biologischen Abbaus betrachtet.

Nach BMLFUW [1] werden Biokohlen (engl. Biochar) wie folgt definiert: „Festes Produkt, das nach der **thermochemischen Umwandlung von Biomasse** in sauerstoff-limitierter Umgebung (= Pyrolyse) erhalten wird. Biokohle kann direkt als Produkt oder als Bestandteil von Mischprodukten für Maßnahmen des Umweltmanagements eingesetzt werden. Biokohle muss in Bezug auf seine Schadstoffgehalte jene Grenzwerte einhalten, welche in der zukünftigen ÖNORM S 2211-1 festgelegt werden. Biokohle wird als deutscher Begriff für den englischen Terminus Biochar verwendet. Der Begriff Biokohle impliziert nicht automatisch die Möglichkeit der Verwendung in der Biolandwirtschaft oder eine Herkunft der Ausgangsstoffe aus der biologischen Landwirtschaft. Für eine weitere Detaillierung des Typus von Biokohle oder biokohleähnlicher Produkte können das Ausgangsmaterial der pyrolysierten Biomasse (z.B. „Pflanzenkohle“, „Klärschlammkohle“) oder die Herstellungsverfahren (z.B. „Pyrolyse-Kohle“, „Hydrokohle“) im Namen verwendet werden.

Über 35% der in Österreich registrierten Altlasten sind mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kontaminierte Standorte [2]. PAK-Kontaminationen können als Mischkontaminationen zusammen mit Schwermetallbelastungen auftreten. Abbauprodukte der organischen Schadstoffe (z.B. heterozyklische Stickstoff/Schwefel/Sauerstoff substituierte PAK (NSO-PAK)), wie sie zum Beispiel bei ehemaligen Gaswerken oder Holzimprägnierungen auftreten können, stellen ein Risiko für die Umwelt und die menschliche Gesundheit dar. Nach einer erfolgten Sanierung von „Hotspots“ können leicht- bis mittelgradig kontaminierte Böden als Restkontaminationen zurückbleiben.

Durch die Einmischung von Biokohle in solche **leicht- bis mittelgradig kontaminierte Böden** können sowohl **organische, als auch anorganische Schadstoffe immobilisiert** werden, während der Abbau von verbleibenden gelösten organischen Schadstoffen zusätzlich durch das Einmischen von Kompost beschleunigt werden kann. Relevant sind hierbei eine Vielzahl von Schadstoffen wie zum Beispiel Mineralölkohlenwasserstoffe (z.B. Rohöle, Kraftstoffe), PAK, sowie Schwermetalle (z.B. Pb und Zn), welche an einer Vielzahl von Standorten in Österreich präsent sind.

Die im Verdachtsflächenkataster am häufigsten erfassten Branchen sind dabei Kfz-Betriebe, Metallindustrie und Tankstellen, bei welchen behandelbare Restkontaminationen vorkommen können. Diese Restkontaminationen können dabei verschieden tief im Boden vorkommen. Für die Einbringung von Kohle bieten sich daher verschiedene technische Einsatzmöglichkeiten an (Abb. 1).

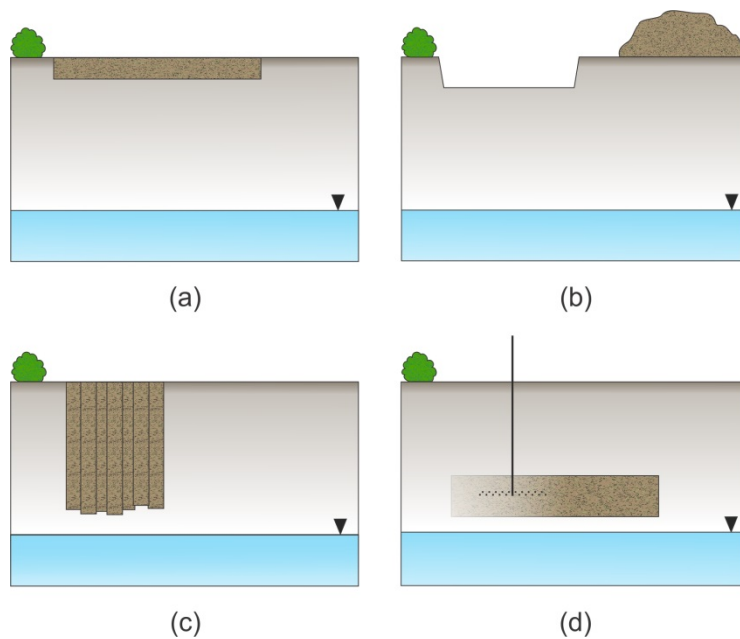


Abb. 1: Einbringmöglichkeit von Biokohle zur Schadstoffimmobilisierung in leicht- bis mittelgradig kontaminierten Böden. (a) Einmischen, (b) on-site Behandlung, (c) Deep Soil Mixing, (d) Einsatz von Strahldüsen.

Die Kohle kann (a) in den kontaminierten Boden eingemischt, oder (b) der Boden on-site behandelt werden. Kontaminationen in tieferen Bodenschichten lassen sich (c) durch „Deep Soil Mixing“ mit Hilfe von sich überschneidenden Bohrungen im Boden oder (d) dem Einsatz von Strahldüsen aus der Tiefbaupraxis behandeln.

1.2 Ziel der Schadstoffimmobilisierung mit Biokohle und Kompost

Ziel des KOKOSAN Verfahrens ist es, durch die gemeinsame Einmischung von Biokohle und Kompost die **Mobilität und die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen** bei leicht- bis mittelgradig kontaminierten Standorten nachhaltig und kosteneffizient zu **minimieren**. Dabei wird durch das Einmischen von Biokohle und Kompost der Schadstoff immobilisiert und hierdurch der Eintrag ins Grundwasser wesentlich reduziert. Des Weiteren wird durch Biokohle die Bodenqualität verbessert und eine Sanierung des Standortes mit einem guten gesamtökologischen Fußabdruck unterstützt, da Biokohle Kohlenstoff langfristig im Untergrund bindet. Entscheidend für die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens ist die lang anhaltende Wirkung der Bodenadditive Biokohle und Kompost. Ist diese nicht gegeben, so wird eine Nachbehandlung notwendig, die eine wirtschaftliche Anwendung von KOKOSAN infrage stellt.

1.3 Eigenschaften von Biokohle

Biokohle ist ein kohlenstoffreiches Material, welches bei der **Pyrolyse von Biomasse** entsteht und üblicherweise bei Temperaturen zwischen 350 °C und 1000 °C hergestellt wird. Moderne Pyrolyseanlagen können dabei aus einer Vielzahl unterschiedlicher Rohstoffe Biokohle produzieren. Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt in der Regel zu einer

Erhöhung des Kohlenstoffgehalts, der Aromatizität, der Porosität, des Aschegehalts, des pH-Werts, der spezifischen Oberfläche und der Mikroporosität sowie zu einer Abnahme im Wasserstoffgehalt, Sauerstoffgehalt und Polarität der Biokohle. Durch die Variation von Einsatzmaterial und Produktionsbedingungen können Biokohlen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften produziert und an eine Vielzahl von Anwendungen angepasst werden.

Bei der Pyrolyse von Biomasse entsteht eine graphenähnliche Struktur von aromatischen Kohlenstoffringen, welche nur sehr schwer abgebaut werden können und damit über einen großen Zeitraum langfristig stabil sind. In der Literatur werden Beispiele von Biokohlen gezeigt, die mehrere hunderte Jahre stabil sind [3]. Durch die Produktion von Biokohlen kann daher Kohlenstoff sehr langfristig gebunden und der Atmosphäre entzogen werden. Biokohle kann daher als klimafreundliche **Kohlenstoffsenke** verstanden werden und trägt zu einem positiven ökologischen Fußabdruck einer Sanierungsmaßnahme bei. Auf Basis bisheriger Forschungsergebnisse in der Landwirtschaft konnte gezeigt werden, dass Biokohle in der Lage ist, auf sandigen land- und forstwirtschaftlichen Böden die **Wasserspeicherfähigkeit** zu erhöhen sowie die **Lachgasemissionen (N₂O)** und die **Nitratauswaschung** in das Grundwasser zu verringern. Biokohle ohne weitere Additive kann den pH-Wert anheben, Stickstoff immobilisieren und Mikronährstoffe im Boden weniger pflanzenverfügbar machen. Daher ist für die landwirtschaftliche Nutzung eine Kombination mit Düngung (z.B. Kompost) üblich, um potenzielle Nachteile wie etwa eine Verschiebung des C:N-Verhältnisses oder Sorptionskonkurrenz um Nährstoffe zu vermeiden [4].

Bei der Pyrolyse von Biomasse bei höheren Temperaturen (> 500 °C) können Biokohlen mit hohen spezifischen Oberflächen und Porenvolumen entstehen, welche ein **hohes Sorptionspotenzial** für Schadstoffe haben. Je nach Ausgangsmaterial und Produktionsverhältnis weisen Biokohlen sehr verschiedene Eigenschaften auf, welche unterschiedlich für die jeweilige Schadstoffimmobilisierung geeignet sind (vgl. Kapitel 4.2).

Der Einsatz von **Aktivkohle** ist in der Sanierungspraxis weit verbreitet. Diese wird durch den Aktivierungsschritt aufwendigeren Produktionsprozess im Vergleich zu Biokohlen ressourcenintensiver und generell weniger umweltfreundlich im Sinne eines ökologischen Fußabdruckes hergestellt. Insbesondere Aktivkohlen, welche aus fossilen Kohlen hergestellt werden, stehen durch ihren negativen Umweltfußabdruck im Konflikt zum Konzept der umweltfreundlichen Sanierung. Aktivkohlen, die durch umweltschonendere Methoden wie beispielsweise Dampfaktivierung aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, können diese Nachteile evtl. ausgleichen.

1.4 Wirkungsweise von Biokohle in der Altlastensanierung

Das Ziel einer Immobilisierung ist die dauerhafte Veränderung des Verhältnisses zwischen gelöstem und adsorbiertem Schadstoffanteil zugunsten des Letzteren. Dies wird in dem KOKOSAN Konzept vor allem dadurch erreicht, dass es an Biokohle zu einer starken dauerhaften Bindung (Sorption) der Schadstoffe kommt (vgl. Kapitel 4.1). Eine weitere Bedeutung hat die gleichzeitige Veränderung bodenchemischer Parameter, durch welche die Spezierung und Adsorption von Schwermetallen und ionisierbaren organischen

Schadstoffen verändert wird. Durch das Einmischen von Biokohle erhöht sich in der Regel der pH-Wert, was die Mobilität der meisten Schwermetalle verringert.

Das Einbringen von Kompost kann durch die Komplexierung von Schwermetallen ebenfalls zur Immobilisierung verwendet werden. Wegen der geringeren Langzeitstabilität im Vergleich zu Biokohle ist Kompost jedoch weniger zur dauerhaften Schadstoffimmobilisierung geeignet und wurde deshalb in diesem Projekt zur Stimulierung des Bioabbaus eingesetzt. Anorganische Schadstoffe, die als Oxoanionen vorliegen (z.B. As, Mo, Cr), werden durch gewöhnliche Biokohle hingegen nicht immobilisiert. Hierfür müssen spezielle Biokohlen, die z.B. mit Eisen modifiziert wurden und somit kationische Bindungsstellen für anionischen Schadstoffe aufweisen, verwendet werden.

2 Einsatzbereiche und Rahmenbedingungen

Ein Verfahren zur Sanierung mit Biokohle ist für Bereiche eines Altstandortes sinnvoll, die nur leicht- oder mittelgradig belastet sind. Biokohlen sind nicht für die Quellsanierung geeignet, können jedoch sehr gut bei Mischkontaminationen eingesetzt werden.

Die Eignung von Biokohle für die Immobilisierungsmaßnahme ist durch geeignete **Vorversuche** (vgl. Kapitel 5) festzustellen. Folgende **Szenarien** können beispielhaft betrachtet werden:

- Bei Böden mit erhöhten Schwermetallkonzentrationen reduziert Biokohle die Mobilität. Für Kationen kann nicht modifizierte Biokohle eingesetzt werden, für Anionen muss eine modifizierte Biokohle verwendet werden. Kompost weist ebenfalls eine gute Sorption gegenüber Schwermetallen auf, kann gut komplexierende Stoffe jedoch theoretisch auch mobilisieren, was in den Versuchen dieses Projektes aber nicht beobachtet wurde. Kompost ist nicht langzeitstabil, während die Bindungen an Biokohle dauerhaft stabil sind.
- Bei Böden mit erhöhten Konzentrationen organischer Schadstoffe sorbieren diese sowohl sehr gut an die Biokohle, als auch gut an den Kompost. Für biologisch gut abbaubare organische Schadstoffe (z.B. niedermolekulare PAK) fördert die Zugabe von Kompost den Abbau. Mobile Abbauprodukte oder schlecht abbaubare Schadstoffe (z.B. hochmolekulare oder halogenierte Verbindungen) werden an Biokohle langfristig sorbiert.
- Bei mischkontaminierten Böden mit erhöhten Schwermetall- und organischen Schadstoffkonzentrationen trägt die Biokohle-Komponente zur Immobilisierung, die Kompost-Komponente zum biologischen Abbau bei.
- Bei alleiniger Verwendung von Biokohle sorbiert und somit immobilisiert diese sehr gut mobile Schadstoffanteile. Die hierdurch geringere frei verfügbare Schadstoffkonzentration bedingt einen langsameren, jedoch nach wie vor stattfindenden Abbau. Die Gesamtemissionen sinken deutlich.
- Die alleinige Verwendung von Kompost ist bei den in diesem Projekt untersuchten Schadstoffen nicht sinnvoll, da die Sorption an Kompost nicht dauerhaft ist.

- Bei Altstandorten mit Geruchsemissionen verringert Biokohle die gasförmigen Emissionen aus der Bodenluft.

Die Auswahl der für die Sanierung geeigneten Biokohle hängt von den Ergebnissen von Vorversuchen (siehe Kapitel 5) ab und kann **fallweise Oberflächenmodifikation oder Wasserdampfaktivierung** der Biokohle erfordern.

Als **ungeeignet** müssen folgende Standorte angesehen werden, da hier Biokohle nicht zu einer wesentlichen Verbesserung des Gesamtzustandes führt:

- Altstandorte, deren Quellzonen noch nicht behandelt oder entfernt worden sind,
- Altstandorte, an denen die Schadstoffe bereits sorbiert vorliegen, z.B. an Tonminerale gebunden und dadurch nicht mobil sind,
- Kontaminationen in der gesättigten Zone oder im Grundwasserschwankungsbereich,
- Kontaminationen in Kluft- oder Karstkörpern,
- Altstandorte mit Schadstoffen, die an Biokohlen nicht gut sorbierbar sind.

Die Eignungsprüfung erfolgt im Rahmen der vorhergehenden Altlastenerkundung und speziellen Vorversuchen an Biokohlen. Für die Sanierungsmaßnahmen werden keine sonstigen speziellen Anforderungen an Klimabedingungen oder geologische Eigenschaften gestellt, sofern der Altstandort nicht durch die zuvor genannten Rahmenbedingungen als ungeeignet klassifiziert wurde.

Biomassen **regionalen Ursprungs** sind als Ausgangsmaterial der verwendeten Biokohlen und Komposte als organischen Additive vorzuziehen, um den ökologischen Fußabdruck zu minimieren und beim Einsatz von Biokohle den zusätzlichen Vorteil einer negativen Kohlenstoffemission zu erzielen.

Für die Bewertung der **Wirtschaftlichkeit** der Immobilisierung durch Biokohle und Kompost sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Konzentration und Sorbierbarkeit der Schadstoffe sowie Standortfaktoren bestimmen die Additivmenge, die fallweise Notwendigkeit zusätzlicher Produktionsschritte zur Oberflächenmodifikation des Sorbenten,
- Verfügbarkeit ausreichender Additivmengen und kurze Transportwege,
- Einbeziehung des aktuellen Stands des Wissens bezüglich der Sorptionseigenschaften der Schadstoffe, um bei Vorversuchen umfangreichere Entwicklungsarbeiten zu vermeiden,
- Standortfaktoren welche die Einbringbarkeit der Biokohle beeinflussen, insbesondere in Bezug auf Zugänglichkeit der Fläche, Verbauung und Tiefe der Kontamination,
- Einhaltung des Arbeitnehmerschutzes, insbesondere Vermeidung von Staubemissionen bei der Ausbringung durch Befeuchtung und behördliche Auflagen.

3 Rechtliche Rahmenbedingungen bezüglich der Qualität von Biokohle

Als Qualitätsstandard für die **Biokohle Produktion** hat sich das **European Biochar Certificate** (EBC) durchgesetzt. Das EBC kann als Standard für die eingesetzte Biomasse, die Produktionstechnik, die Eigenschaften der Kohle und für ihre Anwendung verstanden werden. In Österreich wurde durch die **ÖNORM S2211** auch eine nationale Regelung für Produktion und Qualitätsanforderungen von Biokohle aus pflanzlichen Ausgangsstoffen (Pflanzenkohle) erarbeitet.

Grundlegend wird mit Biokohle und Kompost ein Hilfsstoff in den Boden eingebracht, welcher **genehmigungspflichtig** ist. Für den Einsatz von Biokohlen in der Altlastensanierung gibt es derzeit **keine spezifischen gesetzlichen Regelungen in Österreich**, so dass dies im Einzelfall beurteilt und genehmigt werden muss. Insgesamt ist festzuhalten, dass zertifizierte Biokohle **keine Gefährdung für Böden oder Grundwasser darstellt**, wenn diese der ÖNORM S2211 entspricht und der Einsatz zur Immobilisierung und Bodenverbesserung im gesetzlichen Rahmen erfolgt. Hieraus ist abzuleiten, dass eine Genehmigung des Einsatzes von Biokohle zur Altlastensanierung in Österreich **grundsätzlich möglich** sein sollte.

4 Spezifische technisch-naturwissenschaftliche Grundlagen

4.1 Schadstoffimmobilisierung

Organische Schadstoffe

Die Sorptionseigenschaften von **ungeladenen organischen Schadstoffen** werden von wassermeidenden (hydrophoben) und spezifischen Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoffgerüst der Biokohlen bestimmt. Für aromatische Verbindungen sind dabei Wechselwirkungen zwischen Elektronen der Kohlenoberfläche und der organischen Schadstoffe besonders wichtig. Dabei kann der Schadstoff in Abhängigkeit von seiner Polarisierbarkeit als unterschiedlich starker π -Elektronendonator und die graphenähnliche Oberfläche der Biokohle als π -Elektronakzeptor verstanden werden. Die resultierenden starken π - π Elektron Donor-Akzeptor Wechselwirkungen wurden diesbezüglich unter anderem für PAK, polychlorierte Biphenyle und Dibenzofurane beobachtet. Untersuchungen von Hofmann et al. [5]–[7] haben zudem gezeigt, dass Bindungen hydrophober organischer Schadstoffe wie PAK an kohlige Substrate sehr dauerhaft sind.

Die Sorptionseigenschaften von **polaren oder ionisierbaren organischen Schadstoffen**, welche sich in Abhängigkeit von pH-Wert und Ionenstärke ändern, können durch zusätzliche Mechanismen, wie elektrostatische Wechselwirkungen und die Bildung von Wasserstoffbrücken wesentlich beeinflusst werden. Für **negativ geladene** Schadstoffe (z.B. viele Pflanzenschutzmittel) ist allgemein wegen elektrostatischer Abstoßung mit negativ geladenen Sauerstoffgruppen an der Kohlenoberfläche eine niedrigere Sorption zu erwarten. Diese Schadstoffgruppe gerät jedoch wegen ihrer tendenziell hohen Mobilität und ökotoxikologischen Bedeutung zunehmend in den wissenschaftlichen Fokus. Trotz der allgemein hohen Mobilität konnte für negativ geladene Schadstoffe bereits eine unerwartet

starke Sorption an verschiedene Biokohlen beobachtet werden [8], [9]. Ähnlich wie bei ungeladenen Schadstoffen, können anionische Schadstoffe als n-Elektronendonator und die graphenähnliche Kohlenoberfläche als π -Elektronenakzeptor zu starken n- π Elektron Donor-Akzeptor Wechselwirkungen führen. Das Vorkommen von bivalenten Kationen (z.B. Ca^{2+}) kann für anionische Schadstoffe zur Kationenbrückenbildung führen, wobei das bivalente Kation als Brückenbildner zwischen dem negativ geladenen Anion und negativ geladenen funktionellen Gruppen an der Kohlenoberfläche agiert. Die Bestimmung bivalenter Kationen in der Bodenmatrix ist daher für die standortabhängige Sorptionsabschätzung relevant. Wenn sich die Dissoziationskonstante des negativ geladenen Schadstoffes nahe an der Dissoziationskonstante einer negativ geladenen Oberflächengruppe befindet, können sehr starke Wasserstoffbrücken gebildet werden (charge assisted H-bond), wodurch sich an entsprechenden Standorten ein unerwartet hohes Sorptionspotenzial von Biokohlen für anionische organische Schadstoffe ergibt. Für **positiv geladene** organische Schadstoffe (z.B. viele Farbstoffe) ist durch die elektrostatische Anziehung an die negativ geladene Biokohlenoberfläche eine hohe Sorption zu erwarten.

Auch Kompost weist ein gutes Sorptionspotenzial gegenüber organischen Schadstoffen auf. Dieses beruht bei neutralen organischen Schadstoffen sowohl auf unspezifischen hydrophoben Wechselwirkungen als auch auf π - π Elektron Donor-Akzeptor Wechselwirkungen mit den aromatischen Kompost-Fraktionen. Kompost kann jedoch nicht als ein langzeitstabiles Substrat angesehen werden, weshalb auch die Sorption von Schadstoffen möglicherweise nicht dauerhaft stabil ist. Eine Reihe von Studien hat jedoch gezeigt, dass die Zugabe von Kompost den Abbau von PAK in Böden beschleunigen kann [10]–[12]. Kompost kann sowohl die Nährstoffverfügbarkeit, die Bioaktivität des Bodens als auch die Diversität in der mikrobiellen Gemeinschaft erhöhen. Im Projekt KOKOSAN wurde Kompost daher nicht als Additiv für die Sorption eingesetzt, sondern um zusätzlich zur Immobilisierung durch die Biokohle den biologischen Abbau der verbleibenden frei gelösten organischen Schadstoffe zu stimulieren.

Schwermetalle

Die Sorptionseigenschaften von **Schwermetallen** werden ebenfalls durch verschiedene Wechselwirkungen bestimmt. Sie können sowohl spezifisch (stärkere, koordinative und kovalente Bindungen), als auch unspezifisch (schwächere, elektrostatische Bindungen) mit der Oberfläche der Biokohle wechselwirken oder mit organischem Material wie Kompost komplexieren. Biokohlen erhöhen in der Regel den pH-Wert des kontaminierten Bodens, welches die Sorption vieler Schwermetalle begünstigt und deren Mobilität verringert. Biokohlen weisen aufgrund der negativ geladenen funktionellen Oberflächengruppen sowie ihrer hohen π -Elektronenmobilität ein hohes Sorptionspotenzial für kationische Schwermetalle auf [13]–[15]. Zusätzlich können in der Kohle enthaltene Phosphate und Karbonate zur Ausfällung von bestimmten Schwermetallen führen (z.B. Ni, Zn und Cd) [16], [17]. Für die Immobilisierung anionischer Metalle, die meist als Oxoanionen vorliegen (z.B. As, Cr, Mo), haben speziell mit Eisenpartikeln modifizierte Biokohlen vielversprechende Ergebnisse gezeigt [18], [19].

Das Einmischen von Biokohle in den Boden hat häufig - je nach Pufferkapazität des Bodens - **pH-Änderungen** zur Folge. Nicht modifizierte, pflanzenbasierte Biokohle weist oft pH-Werte von 8-9,5 auf und reduziert die Löslichkeit von Metallen. Anders ist die Situation bei Metalloiden, die als Oxoanionen vorliegen können (z.B. As, Cr, Sb, Mo), deren Löslichkeit und Verfügbarkeit häufig mit dem pH steigt [20].

Biokohle im Boden kann kurzfristig zur Erhöhung des **löslichen organischen Kohlenstoffes** (DOC) im Boden beitragen. Einige Metalle wie z.B. Kupfer bilden bevorzugt Komplexe mit organischem Material und könnten dadurch vermehrt mobilisiert werden [21].

Biokohle kann als Quelle für **Phosphor** fungieren, welches je nach Ausgangsmaterial und Pyrolysebedingungen auch pflanzenverfügbar wird. Erhöhte P-Versorgung der Pflanzen kann die Aufnahme von Arsen in die Pflanzen reduzieren, da beide Elemente durch das gleiche Aufnahmesystem in den Wurzeln gelangen [22], [23].

Die Ausgangsmaterialien von Biokohle enthalten neben den dominierenden organischen Bestandteilen immer auch einen unterschiedlich hohen mineralischen Anteil, welcher in der **Aschefraktion der Biokohle** erhalten bleibt und zur Erhöhung des pH-Wertes beiträgt. Durch den hohen pH-Wert von Biokohle können Metalle wie Cu, Cd, Pb oder Zn als Phosphate oder Karbonate an der Oberfläche der Biokohle **ausgefällt** werden [22].

Die oxygenierten funktionellen Gruppen an der Biokohle-Oberfläche können den Oxidationszustand redoxsensitiver Metalle und damit ihre Spezierung verändern. So kann das ökotoxikologisch gefährlichere Cr(VI) durch Sorption an Biokohle-Oberflächen in das weniger gefährliche Cr(III) umgewandelt werden [24].

Auch Kompost weist ein gutes Sorptionspotenzial gegenüber kationischen Schwermetallen auf, was vor allem durch Komplexierung zu erklären ist [25], [26]. Kompost kann jedoch nicht als ein langzeitstabiles Substrat angesehen werden, weshalb auch die Sorption von Schadstoffen möglicherweise nicht dauerhaft stabil ist.

4.2 Biokohleauswahl

Im Allgemeinen muss bei der Biokohlenauswahl darauf geachtet werden, dass die zu verwendende Biokohle mindestens den Qualitätsstandards des EBC bzw. der ÖNORM S2211 entspricht (siehe Kapitel 3). Die Sorptionseigenschaften der Biokohle ändern sich im Hinblick auf das verwendete Ausgangsmaterial, wie auch der Pyrolysebedingungen.

Auswahl in Bezug auf organische Schadstoffe

Insbesondere Biokohlen mit hohen **spezifischen Oberflächen und Porenvolumen** eignen sich gut für die Immobilisierung von organischen Schadstoffen. Entsprechend der IUPAC-Einteilung kann dabei zwischen Mikroporen (Porendurchmesser < 2 nm) und Mesoporen (Porendurchmesser 2 - 50 nm) unterschieden werden. Mikroporen sind dabei für die Sorption von niedermolekularen Schadstoffen wie beispielsweise Acenaphthen oder 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) relevante Sorptionsstellen. Für höhermolekulare Schadstoffe wie beispielsweise Metylenblau sind lediglich Mesoporen relevant. Die

Methode der Gasphysisorption kann hierbei für die Bestimmung von Porenvolumen bzw. spezifischen Oberflächen für die jeweiligen Porenräume verwendet werden. Die Messung mit Stickstoff (N_2) eignet sich für Mesoporen, wohingegen die Messung mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) den Mikroporenraum erfassen kann [27]. Für ungeladene organische Schadstoffe nimmt des Weiteren die Sorption mit der **Aromatizität** der Biokohlen zu. Die Aromatizität kann mit dem elementaren Wasserstoff-Kohlenstoff Verhältnis (H/C) angenähert werden, wobei die Aromatizität für kleinere H/C Werte steigt [28], [29]. Im Allgemeinen ist festzuhalten, dass **höhere Pyrolysetemperaturen** in einem Anstieg der Aromatizität, der spezifischen Oberflächen und des Porenvolumens resultieren. Die Porengrößenverteilung der Biokohlen ist dabei stark vom Ausgangsmaterial abhängig, wobei Hartholze sich als gutes Ausgangsmaterial für mikroporöse Biokohlen erwiesen haben.

Für ionisierbare organische Schadstoffe, welche in Abhängigkeit des pH-Wertes dissoziieren, sind die **Pufferkapazität sowie die Oberflächenladung** der Biokohle von besonderer Bedeutung. Da die Zugabe von Biokohle den pH-Wert im Boden verändern kann, sollten die ausgewählten Biokohlen in den zu behandelnden Boden gemischt und der pH-Wert in der Boden-Biokohlensuspension gemessen werden. Die Hydrophobizität der ionisierbaren organischen Schadstoffe sollte daraufhin mithilfe des pH-abhängigen D_{ow} Konzeptes abgeschätzt werden und nicht mit dem klassischen K_{ow} Ansatz [9].

Für die **Abschätzung der Sorption** organischer Schadstoffe an Biokohle wurden bereits verschiedene Modelle entwickelt. Solide Sorptionsvorhersagen konnten für ungeladene organische Schadstoffe wie beispielsweise PAK durch eine Kombination von K_{ow} , H/C und spezifischer Oberfläche erreicht werden [28], [29], wohingegen für saure ionisierbare organische Schadstoffe, wie beispielsweise 2,4-D, eine Kombination aus D_{ow} und spezifischer Oberfläche verwendet wurde [8]. Für zwitterionische Verbindungen und kationische Verbindungen gestaltet sich die Vorhersage komplizierter und bedarf weiterer Untersuchungen. Zur Vorhersage der Sorption in Biokohle-Bodengemischen sind ebenfalls weitere Untersuchungen nötig, da sich die Sorptionskapazität von Biokohlen in Abhängigkeit der Bodeneigenschaften unterschiedlich verändern kann.

Auswahl in Bezug auf Schwermetalle

Bei hohen Temperaturen ($>500^\circ C$) produzierte Biokohle hat anfangs wenige **funktionelle Oberflächengruppen**. In der Folge werden durch Reaktionen mit Sauerstoff funktionelle Gruppen (Karboxyl-, Hydroxyl-, Phenol-, Carbonyl-Gruppen) gebildet bzw. gezielt modifiziert, wodurch die Oberfläche der Biokohle eine permanente **negative Ladung und eine hohe Kationenaustauschkapazität (KAK)** bekommt. Bei niedrigeren Temperaturen produzierte Biokohle weist dagegen schon zu Beginn eine höhere KAK und dadurch eine höhere Schwermetallimmobilisierung auf [30]. Die Sorption von Metallen geht mit einer Freisetzung von H^+ -Ionen einher [31].

Eine Immobilisierung kann auch durch **elektrostatische Wechselwirkungen** zwischen positiv geladenen metallischen Kationen und den π -Elektronen der aromatischen Strukturen der Biokohle auftreten [32]. Da bei zunehmender Pyrolyse-Temperatur die aromatische Kondensation der Biokohle steigt und der Anteil sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen sinkt, nimmt der Anteil der durch diese Bindungen sorbierten Kationen zu. Biokohle, die bei

niedrigeren Temperaturen unvollständiger pyrolysiert worden ist, hat zu Beginn mehr funktionelle Gruppen, diese können aber im Boden ab- oder umgebaut werden, wodurch sorbierte Metalle wieder freigesetzt werden können. Langfristig werden negativ geladene funktionelle Oberflächengruppen entstehen, welche den pyrolysebedingten Verlust der KAK durch Mineralisierung von residualer organischer Masse ausgleichen können. Die KAK einer Biokohle kann hierdurch höher sein als diejenige des organischen Ausgangsmaterials. Die Oberflächen von Biokohle können schon während der Pyrolyse oder durch Nachbehandlung des Produktes mit Reagenzien (z.B. Oberflächenmodifikation mit Eisen oder Mangan) oder durch künstliche Alterung (Oxidation) modifiziert werden, um das Bindungsvermögen für spezielle Einsatzzwecke zu verbessern [33], [34].

5 Empfohlene Vorgehensweise

Die Anwendung organischer Additive wie Biokohle zur Immobilisierung von Schadstoffen ist derzeit eine neue Sanierungstechnik, zu welcher noch nicht ausreichend Praxiserfahrung vorliegt. Die Untersuchungen dieser Studie haben gezeigt, dass Biokohle erfolgsversprechend zur Immobilisierung von anorganischen und organischen Schadstoffen eingesetzt werden könnte. Aufgrund des derzeit noch begrenzten Wissensstandes wird neben der weiteren Erforschung generell eine mehrstufige Vorgehensweise empfohlen:

Batch-Versuche im Labormaßstab

Zu Beginn müssen die Standortverhältnisse erkundet, die potenziell einzusetzenden Additive genau charakterisiert und die Effektivität im Labormaßstab geprüft werden. Die empfohlenen Untersuchungen für den Einsatz von Biokohle und Kompost gliedern sich in folgende Aufgabenbereiche:

- Untersuchung und bodenkundliche Charakterisierung des Standortes,
- chemische Charakterisierung der Additive (inklusive Schadstoffgehalte und Prüfung der Einhaltung von EBC- und Kompostgüte-Grenzwerten),
- Sorptionsversuche von Einkomponentensystemen mit Biokohle und dem zu bewertenden Schadstoff,
- weitergehende Sorptionsversuche in Mehrkomponentensystemen mit Boden-Additiv-Schadstoff Mischungen zur Abschätzung der Applikationsrate sowie Konkurrenzprozessen,
- Säulenversuche zur Bewertung des Austrages unter naturnahen Bedingungen.

Im Bereich der standortabhängigen Auswahl der organischen Additive sowie der Applikationsraten besteht noch Forschungsbedarf mit dem Ziel, ein praxistaugliches und validiertes Konzept als Arbeitshilfe zu entwickeln.

Pilotversuch im Freiland

Nach Klärung der rechtlichen Rahmenbedingungen und Einhaltung behördlicher Auflagen kann jene Verfahrensvariante unter Freilandbedingungen getestet werden, welche auf der Stufe der Laborversuche sowohl für effektiv als auch effizient befunden wurde. Dazu könnte auf dem Standort des Schadensfalls ein kleinerer abgegrenzter Bereich so behandelt werden, wie es auch bei der Gesamtsanierung vorgesehen wäre. Nach der Applikation werden die

verfügbaren Schadstoffanteile regelmäßig im Vergleich zum Status vor der Applikation bewertet. Wenn eine dem Sanierungsziel entsprechende Immobilisierung bei gleichzeitiger Abwesenheit unerwünschter mobilisierter Komponenten auch nach mehreren Monaten nachweisbar ist, kann mit der Umsetzung der Sanierungsmaßnahme fortgefahren werden. In diesem Bereich besteht noch Forschungsbedarf.

Offene Fragen

Im Projekt KOKOSAN wurde beobachtet, dass die Sorptionskapazität von Biokohlen nach der Einmischung in den Boden unterschiedlich stark reduziert werden kann. Untersuchungen deuten darauf hin, dass der Gehalt an organischem Kohlenstoff bei der Reduktion der Sorptionskapazität der Biokohle eine zentrale Rolle spielt [35]. Es sollte daher in Laborversuchen untersucht werden, wie sich die Sorption an den zugemischten Biokohlen in einem Mehrkomponentensystem verhält. Wichtig ist hierbei die Erfassung der DOC-Konzentration in der Bodenlösung und damit einhergehende Bindungskonkurrenz sowie deren Auswirkung auf die Sorption von organischen wie anorganischen Schadstoffen [47].

Weitere offene Fragen beziehen sich auf den Einfluss von Standortparametern (z.B. Bodentyp, Bodenwasserchemie, pH, C_{org}) auf die optimale Auswahl von Biokohlen, sowie die Ermittlung der standortspezifischen Applikationsrate. Interessante Möglichkeiten eröffnen oberflächenmodifizierte Biokohlen für Schadstoffe, die ansonsten nicht zurückgehalten würden sowie Aktivkohlen aus nachwachsenden Rohstoffen.

6 Beispiele für den erfolgreichen Sanierungseinsatz von Biokohlen

Der Einsatz von Biokohlen zur Schadstoffimmobilisierung **in Böden und Sedimenten** wurde bereits in mehreren Studien betrachtet [36]–[50]. Im Feldmaßstab konnte die erfolgreiche Sanierung von **organisch kontaminierten** Standorten mit auf Biomasse basierter Aktivkohle gezeigt werden. Relevante Feldstudien wurden hierbei an PAK kontaminierten Sedimenten (Trondheim, Norwegen [51], [52]), PCDD/F-kontaminierten Sedimenten (Grenlandfjords, Norwegen), PCB-kontaminierten Sedimenten (Hunters Point sowie Grasse River, Vereinigte Staaten von Amerika [53]), sowie an einem PAK-kontaminierten Boden (Drammen, Norwegen [47]) durchgeführt. Diese Ergebnisse sind prinzipiell auch auf Biokohle übertragbar.

Die erfolgreiche Sanierung von **anorganisch kontaminierten** Standorten konnte im Freiland mit Biokohle auf Cd- bzw. As-kontaminierten landwirtschaftlichen Flächen (China [54], [55], Neuseeland [56]) sowie auf mit Cd, Cu, Ni, Pb und/oder Zn-kontaminierten ehemaligen Erzabbaustätten (Spanien [57], Vereinigtes Königreich [16], China [58]) gezeigt werden. In Österreich konnte die Kombination aus Biokohle und Kompost die Verlagerung, pflanzliche Aufnahme sowie die Bioverfügbarkeit von Cu wirkungsvoll reduzieren [59].

7 Literaturverweise

- [1] A. Bohner, V. J. Bruckman, G. Dunst, W. Friesl-Hanl, G. Greutter, S. Höltinger, T. Hofmann, T. Hüffer, M. Huber, B. Hupfau, K. Keiblinger, B. Kitzler, M. Klingmüller, U. Kremser, N. Mitterböck, A. Moser, C. Pfeifer, E. Pfundtner, T. Rech, S. M. Schindecker, E. Schmid, S. Schragner, G. Sigmund, G. Soja, H. Spiegel, C. Spann, R. M. Wallner, and F. Zehetner, "Biokohle – Potential und Grenzen der Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft," Wien, 2017.
- [2] S. Granzin and M. Valt, "Verdachtsflächenkataster und Altlastenatlas," Umweltbundesamt, Wien, 2017.
- [3] J. Wang, Z. Xiong, and Y. Kuzyakov, "Biochar stability in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects," *GCB Bioenergy*, vol. 8, no. 3, pp. 512–523, 2016.
- [4] Umweltbundesamt, "Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer „veränderter“ Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die C-Sequestrierung in Böden."
- [5] Y. Yang and T. Hofmann, "Aqueous accelerated solvent extraction of native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from carbonaceous river floodplain soils," *Env. Pollut*, vol. 157, no. 10, pp. 2604–2609, 2009.
- [6] Y. Yang, T. Hofmann, C. Pies, and P. Grathwohl, "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to carbonaceous materials in a river floodplain soil," *Env. Pollut*, vol. 156, no. 3, pp. 1357–1363, 2008.
- [7] G. Sigmund, T. D. Bucheli, I. Hilber, V. Micić, M. Kah, and T. Hofmann, "Effect of ageing on the properties and polycyclic aromatic hydrocarbon composition of biochar," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 19, no. 5, pp. 768–774, 2017.
- [8] G. Sigmund, H. Sun, T. Hofmann, and M. Kah, "Predicting the sorption of aromatic acids to noncarbonized and carbonized sorbents," *Env. Sci Technol*, vol. 50, pp. 3641–3648, 2016.
- [9] M. Kah, G. Sigmund, F. Xiao, and T. Hofmann, "Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials," *Water Res.*, vol. 124, pp. 673–692, 2017.
- [10] S. Gan, E. V. Lau, and H. K. Ng, "Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).," *J Hazard Mater*, vol. 172, no. 2–3, pp. 532–49, Dec. 2009.
- [11] Y. Zhang, Y. G. Zhu, S. Houot, M. Qiao, N. Nunan, and P. Garnier, "Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contaminated soil through composting with fresh organic wastes," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 18, no. 9, pp. 1574–1584, 2011.
- [12] G. Wu, C. Kechavarzi, X. Li, H. Sui, S. J. T. Pollard, and F. Coulon, "Influence of mature compost amendment on total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils," *Chemosphere*, vol. 90, no. 8, pp. 2240–2246, Feb. 2013.
- [13] D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, C. U. Pittman, and C. U. Pittman Jr., "Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and

- sustainable adsorbent - A critical review," *Bioresour Technol*, vol. 160, pp. 191–202, 2014.
- [14] U. Ogbonnaya and K. Semple, "Impact of Biochar on Organic Contaminants in Soil: A Tool for Mitigating Risk?," *Agronomy*, vol. 3, no. 2, pp. 349–375, 2013.
- [15] M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, and Y. S. Ok, "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review.," *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19–33, 2014.
- [16] Z. Shen, A. M. Som, F. Wang, F. Jin, O. McMillan, and A. Al-Tabbaa, "Long-term impact of biochar on the immobilisation of nickel (II) and zinc (II) and the revegetation of a contaminated site," *Sci. Total Environ.*, vol. 542, pp. 771–776, 2016.
- [17] J. Sun, F. Lian, Z. Liu, L. Zhu, and Z. Song, "Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(II) removal potential.," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 106C, pp. 226–231, 2014.
- [18] V. Frišták, B. Micháleková-Richveisová, E. Víglašová, L. Ďuriška, M. Galamboš, E. Moreno-Jiménez, M. Pipiška, and G. Soja, "Sorption separation of Eu and As from single-component systems by Fe-modified biochar: kinetic and equilibrium study," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 14, no. 3, pp. 521–530, 2017.
- [19] M. Vithanage, I. Herath, S. Joseph, J. Bundschuh, N. Bolan, Y. S. Ok, M. B. Kirkham, and J. Rinklebe, "Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review," *Carbon*, vol. 113, pp. 219–230, 2017.
- [20] E. Moreno-Jiménez, E. Esteban, R. O. Carpena-Ruiz, M. C. Lobo, and J. M. Peñalosa, "Phytostabilisation with Mediterranean shrubs and liming improved soil quality in a pot experiment with a pyrite mine soil," *J. Hazard. Mater.*, vol. 201–202, no. Supplement C, pp. 52–59, 2012.
- [21] S. Kloss, F. Zehetner, J. Buecker, E. Oburger, W. W. Wenzel, A. Enders, J. Lehmann, and G. Soja, "Trace element biogeochemistry in the soil-water-plant system of a temperate agricultural soil amended with different biochars," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 4513–4526, 2015.
- [22] J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for Environmental Management - Science, Technology and Implementation*, 2nd ed. London Sterling VA: Routledge, 2015.
- [23] L. Beesley, M. Marmiroli, L. Pagano, V. Pigoni, G. Fellet, T. Fresno, T. Vamerali, M. Bandiera, and N. Marmiroli, "Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.)," *Sci. Total Environ.*, vol. 454–455, pp. 598–603, 2013.
- [24] G. K. Choppala, N. S. Bolan, M. Megharaj, Z. Chen, and R. Naidu, "The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils.," *J. Environ. Qual.*, vol. 41, no. 4, pp. 1175–1184, 2012.
- [25] R. Forján, V. Asensio, A. R.- Vila, and E. F. Covelo, "Contributions of a compost-biochar mixture to the metal sorption capacity of a mine tailing," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 3, pp. 2595–2602, 2016.
-

- [26] N. Karami, R. Clemente, E. Moreno-Jimenez, N. W. Lepp, and L. Beesley, "Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass," *J Hazard Mater*, vol. 191, no. 1–3, pp. 41–48, 2011.
- [27] G. Sigmund, T. Hüffer, T. Hofmann, and M. Kah, "Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing temperature," *Sci. Total Environ.*, vol. 580, pp. 770–775, 2017.
- [28] S. E. Hale, H. P. H. Arp, D. Kupryianchyk, and G. Cornelissen, "A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 65–74, 2016.
- [29] M. Kah, H. Sun, G. Sigmund, T. Hüffer, and T. Hofmann, "Pyrolysis of waste materials: Characterization and prediction of sorption potential across a wide range of mineral contents and pyrolysis temperatures," *Bioresour Technol*, vol. 214, pp. 225–233, 2016.
- [30] L. Beesley and M. Marmiroli, "The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar," *Env. Pollut*, vol. 159, no. 2, pp. 474–480, 2011.
- [31] M. Uchimiya, I. M. Lima, K. Thomas Klasson, S. Chang, L. H. Wartelle, and J. E. Rodgers, "Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 9, pp. 5538–5544, May 2010.
- [32] N. Ladygina and F. Rineau, *Biochar and Soil Biota*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.
- [33] V. Frišták, W. Friesl-Hanl, M. Pipiška, B. R. Micháleková, and G. Soja, "The response of artificial aging to sorption properties of biochar for potentially toxic heavy metals," *Nov. Biotechnol. Chim.*, vol. 13, no. 2, pp. 137–147, 2014.
- [34] B. Chen, Z. Chen, and S. Lv, "A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 716–723, 2011.
- [35] K. K. Shimabuku, J. M. Paige, M. Luna Agüero, and R. S. Summers, "Simplified modeling of organic contaminant adsorption by activated carbon and biochar in the presence of dissolved organic matter and other competing adsorbates," *Environ. Sci. Technol.*, 2017.
- [36] J. R. Zimmerman, U. Ghosh, R. N. Millward, T. S. Bridges, and R. G. Luthy, "Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: physicochemical tests," *Env. Sci Technol*, vol. 38, no. 20, pp. 5458–64, 2004.
- [37] Y.-M. Cho, D. W. Smithenry, U. Ghosh, A. J. Kennedy, R. N. Millward, T. S. Bridges, and R. G. Luthy, "Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness," *Mar. Environ. Res.*, vol. 64, no. 5, pp. 541–55, 2007.
- [38] G. Cornelissen, O. Gustafsson, and Ö. Gustafsson, "Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates," *Env. Sci Technol*, vol. 38, no. 1, pp. 148–55, 2004.
- [39] M. T. Jonker, M. P. Suijkerbuijk, H. Schmitt, and T. L. Sinnige, "Ecotoxicological effects of activated carbon addition to sediments," *Env. Sci Technol*, vol. 43, no. 15, pp. 5959–

5966, 2009.

- [40] Y. Choi, Y. M. Cho, W. R. Gala, T. P. Hoelen, D. Werner, and R. G. Luthy, "Decision-making framework for the application of in-situ activated carbon amendment to sediment," *J Hazard Mater*, vol. 306, pp. 184–192, 2016.
- [41] E. M. Janssen and B. A. Beckingham, "Biological responses to activated carbon amendments in sediment remediation," *Env. Sci Technol*, vol. 47, no. 14, pp. 7595–7607, 2013.
- [42] U. Ghosh, R. G. R. G. Luthy, G. Cornelissen, D. Werner, and C. A. Menzie, "In-situ sorbent amendments: A new direction in contaminated sediment management," *Env. Sci Technol*, vol. 45, no. 45, pp. 1163–1168, 2011.
- [43] K. T. Semple, M. J. Riding, L. E. McAllister, F. Sopena-Vazquez, and G. D. Bending, "Impact of black carbon on the bioaccessibility of organic contaminants in soil," *J Hazard Mater*, vol. 261, pp. 808–16, 2013.
- [44] M. I. Rakowska, D. Kupryianchyk, J. Harmsen, T. Grotenhuis, and A. A. Koelmans, "In situ remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials," *Env. Toxicol Chem*, vol. 31, no. 4, pp. 693–704, 2012.
- [45] J. L. Gomez-Eyles, C. Yupanqui, B. Beckingham, G. Riedel, C. Gilmour, and U. Ghosh, "Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury," *Env. Sci Technol*, vol. 47, no. 23, pp. 13721–13729, 2013.
- [46] Y. Choi, Y.-M. M. Cho, and R. G. Luthy, "In Situ Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediments under Stagnant Contact with Activated Carbon. 1. Column Studies," *Env. Sci Technol*, vol. 48, no. 3, pp. 1835–1842, 2014.
- [47] S. Hale, M. Elmquist, R. Brändli, T. Hartnik, L. Jakob, T. Henriksen, D. Werner, and G. Cornelissen, "Activated carbon amendment to sequester PAHs in contaminated soil: a lysimeter field trial," *Chemosphere*, vol. 87, no. 2, pp. 177–84, 2012.
- [48] S. E. Hale, H. P. H. Arp, G. A. Slinde, E. J. Wade, K. Bjorseth, G. D. Breedveld, B. F. Straith, K. G. Moe, M. Jartun, and A. Hoisaeter, "Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility," *Chemosphere*, vol. 171, pp. 9–18, 2017.
- [49] G. Marchal, K. E. Smith, A. Rein, A. Winding, L. Wollensen de Jonge, S. Trapp, and U. G. Karlson, "Impact of activated carbon, biochar and compost on the desorption and mineralization of phenanthrene in soil," *Env. Pollut*, vol. 181, pp. 200–210, 2013.
- [50] I. S. Abujabhah, S. a. Bound, R. Doyle, and J. P. Bowman, "Effects of biochar and compost amendments on soil physico-chemical properties and the total community within a temperate agricultural soil," *Appl. Soil Ecol.*, vol. 98, pp. 243–253, 2016.
- [51] K. Amstaetter, E. Eek, and G. Cornelissen, "Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: coal versus biomass-based quality," *Chemosphere*, vol. 87, no. 5, pp. 573–8, 2012.
- [52] A. M. P. Oen, B. Beckingham, U. Ghosh, M. E. Krusa, R. G. Luthy, T. Hartnik, T. Henriksen, G. Cornelissen, and M. E. Kruså, "Sorption of organic compounds to fresh
-

- and field-aged activated carbons in soils and sediments," *Env. Sci Technol*, vol. 46, no. 2, pp. 810–817, Jan. 2012.
- [53] U. Ghosh, R. G. Luthy, G. Cornelissen, D. Werner, and C. A. Menzie, "In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management," *Env. Sci Technol*, vol. 45, no. 4, pp. 1163–1168, 2011.
- [54] R. Bian, S. Joseph, L. Cui, G. Pan, L. Li, X. Liu, A. Zhang, H. Rutledge, S. Wong, C. Chia, C. Marjo, B. Gong, P. Munroe, and S. Donne, "A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment," *J Hazard Mater*, vol. 272, pp. 121–8, May 2014.
- [55] L. Cui, G. Pan, L. Li, R. Bian, X. Liu, J. Yan, G. Quan, C. Ding, T. Chen, Y. Liu, Y. Liu, C. Yin, C. Wei, Y. Yang, and Q. Hussain, "Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment," *Ecol. Eng.*, vol. 93, pp. 1–8, 2016.
- [56] S. J. Gregory, C. W. N. Anderson, M. Camps Arbestain, and M. T. McManus, "Response of plant and soil microbes to biochar amendment of an arsenic-contaminated soil," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 191, pp. 133–141, Jun. 2014.
- [57] A. Venegas, A. Rigol, and M. Vidal, "Changes in heavy metal extractability from contaminated soils remediated with organic waste or biochar," *Geoderma*, vol. 279, pp. 132–140, 2016.
- [58] G. Zeng, H. Wu, J. Liang, S. Guo, L. Huang, P. Xu, Y. Liu, Y. Yuan, X. He, and Y. He, "Efficiency of biochar and compost (or composting) combined amendments for reducing Cd, Cu, Zn and Pb bioavailability, mobility and ecological risk in wetland soil," *RSC Adv*, vol. 5, pp. 34541–34548, 2015.
- [59] G. Soja, B. Wimmer, F. Rosner, F. Faber, G. Dersch, J. von Chamier, G. Pardeller, D. Ameer, K. Keiblinger, and F. Zehetner, "Compost and biochar interactions with copper immobilisation in copper-enriched vineyard soils," *Appl. Geochemistry*, vol. 88, no. Part A, pp. 40–48, 2018.