



Richtlinien

European Biochar Certificate

für die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle

Version 8G – Stand 01.01.2019

Bitte zitieren als:

EBC (2012) 'European Biochar Certificate – Richtlinien für die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle', European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland.

<http://www.european-biochar.org/en/download>. Version 8G vom 1. Januar 2018, DOI:

10.13140/RG.2.1.4658.7043

Impressum

Die vorliegenden Richtlinien gelten ab 1. Januar 2012 und sind Grundlage für die Zertifizierung von Pflanzenkohle durch das unabhängige, staatlich akkreditierte Kontrollorgan q.inspecta.

Hans Peter Schmidt*, Ithaka-Institut

Samuel Abiven, Universität Zürich

Thomas Bucheli, ART Reckenholz

Bruno Glaser, Universität Halle

Claudia Kammann, Universität Gießen

Jens Leifeld, ART Reckenholz

* korrespondierender Autor: schmidt@ithaka-institut.org

Bitte zitieren als:

EBC (2012) 'European Biochar Certificate – Richtlinien für die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle', European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland.

<http://www.european-biochar.org/en/download>. Version 8G vom 1. Januar 2019, DOI: 10.13140/RG.2.1.4658.7043

Alle Rechte vorbehalten.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit schriftlicher Genehmigung des

Ithaka Institute for Carbon Strategies, Switzerland (www.ithaka-institut.org)

Copyright: © 2012 Ithaka Institute

Inhaltsverzeichnis

1. Ziel der Richtlinien und Zertifizierung
2. Definition von Pflanzenkohle
3. Eingesetzte Biomasse
4. Allgemeine Vorgaben zur Führung der Produktionsprotokolle
5. Probenahme
6. Eigenschaften der Pflanzenkohle
7. Pyrolysetechnik
8. Arbeits- und Anwenderschutz
9. Pflanzenkohle für den Einsatz in der Tierfütterung (EBC-Futter)
10. Verarbeitung von EBC zertifizierten Pflanzenkohlen
11. Kennzeichnungspflichten, Etikettierung, Logos und Verkauf
12. Kontrolle und Zertifizierung
13. Analytische Methoden – Basispaket
14. Analytische Methoden für EBC-Futter
15. Analytische Zusatzparameter
16. Referenzen

ANHANG

17. Positivliste der Biomassen

Richtlinien zur Produktion von Pflanzenkohle

European Biochar Certificate (EBC)

Herausgeber: Ithaka Institute for Carbon Strategies, Switzerland

1. Ziel der Richtlinien und Zertifizierung

Holz- und Pflanzenkohle gehören seit über zwei Jahrtausenden zu den grundlegenden Rohstoffen der Zivilisation. Der weitaus größte Teil der Holzkohle wurde zum Kochen, zum Heizen und zur Metallherstellung verwendet. Ein Teil der Holz- und Pflanzenkohlen wurde aber auch schon vor Jahrhunderten als Bodenverbesserer, als Stall- und Sanitärstreu, Heilmittel und auch als Futterergänzung verwendet. Im letzten Jahrhundert ging viel von diesem traditionellen Wissen verloren und ist erst um die Jahrtausendwende wieder neu entdeckt worden.

Dank umfangreicher multidisziplinärer Forschungen und praktischer Versuche ist es gelungen, die biologischen und chemo-physikalischen Abläufe beim Einsatz von Pflanzenkohle besser zu verstehen und den Schritt zu ihrem Einsatz in der landwirtschaftlichen Praxis einzuleiten. In den nächsten Jahren wird eine starke Zunahme der landwirtschaftlichen Verwendung von Pflanzenkohle erwartet. Die landwirtschaftlichen Verwendungszwecke reichen dabei von Bodenverbesserern, Kompostierzusätzen und Trägerstoffen für Düngemittel über Güllebehandlung und Stalleinstreu bis hin zu Silierhilfsstoffen und Futtermitteln. Darüber hinaus wird eine zunehmende Verwendung in Baumaterialien, Kunststoffen, Textilien sowie in der Abwasserreinigung und Bodensanierung erwartet.

Die meisten traditionellen Methoden zur Herstellung von Holz- und Pflanzenkohle waren hinsichtlich ihrer Kohlenstoffeffizienz und vor allem hinsichtlich ihrer Umweltbilanz ungenügend und sind entsprechend ungeeignet, um die zu erwartenden Mengen an Pflanzenkohle für Industrie und Landwirtschaft zu produzieren. Erst durch moderne Pyrolyseanlagen und -methoden kann Pflanzenkohle aus einer großen Vielfalt von Biomassen energieeffizient und ohne Belastung für die Umwelt hergestellt werden. Da sowohl die Eigenschaften der Pflanzenkohle als auch die Umweltbilanz ihrer Herstellung stark abhängig von der technischen Steuerung der Pyrolyse und den verwendeten Biomassen sind, ist es notwendig, ein sicheres Kontrollsystem für die Herstellung und Analyse von Pflanzenkohle einzuführen.

Mit den vorliegenden Richtlinien für die Erlangung des Pflanzenkohle-Zertifikates beabsichtigt das Ithaka Institut eine wissenschaftlich fundierte und praxisnahe Kontrollgrundlage einzuführen. Dank des Kontrollzertifikates sollen die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle sichergestellt werden und die Produzenten gegenüber den Landwirten und sonstigen Nutzern die Möglichkeit erhalten, die Qualität der Pflanzenkohle nachweisbar zu garantieren.

Die Pflanzenkohle-Technologie entwickelt sich derzeit sehr rasch. Weltweit werden in über 500 Forschungsprojekten die Eigenschaften und Wechselwirkungen von Pflanzenkohle untersucht. Monatlich erscheinen neue Versuchsergebnisse und zahlreiche wissenschaftliche Studien zum Thema. Jedes Jahr streben neue Hersteller von Pyrolyseanlagen auf den Markt, und die Einsatzbereiche für Pflanzenkohle und von Pflanzenkohle basierten Produkten wachsen. Das vorliegende Pflanzenkohle-Zertifikat ist mit dieser wissenschaftlichen und technischen Dynamik eng verknüpft und wird dementsprechend jedes Jahr nach den neuesten Erkenntnissen und Entwicklungen überarbeitet. Grenzwerte und Analysemethoden werden jeweils an die neuesten Erkenntnisse angepasst oder wenn nötig neu eingeführt.

Das Ziel der Richtlinien besteht in der Gewährleistung einer wissenschaftlich stichhaltigen, gesetzlich abgesicherten, wirtschaftlich verantwortbaren und praktisch umsetzbaren Kontrolle der Produktion und Qualität von Pflanzenkohle. Für Anwender von Pflanzenkohle und Produkten auf Basis von Pflanzenkohlen soll eine transparente und nachvollziehbare Kontrolle und Qualitätsgarantie ermöglicht werden.

Das *European Biochar Certificate* ist ein freiwilliger Industriestandard in Europa. In der Schweiz ist dessen Einhaltung verpflichtend für die Genehmigung des Einsatzes von Pflanzenkohle in der Landwirtschaft.

2. Definition von Pflanzenkohle

Pflanzenkohle ist ein heterogenes Material, das durch Pyrolyse aus nachhaltig gewonnenen Biomassen hergestellt wird und vorwiegend aus polyaromatischen Kohlenstoffen und Mineralien besteht. Die Anwendung von Pflanzenkohle führt zu Kohlenstoffsenken, ihre Verbrennung zur Energiegewinnung wird ausgeschlossen.

Pflanzenkohlen werden durch Biomasse-Pyrolyse hergestellt. Als Biomasse-Pyrolyse gilt hierbei die thermochemische Zersetzung organischer Stoffe bei stark reduziertem Sauerstoffgehalt und bei Temperaturen zwischen 350°C und 1000 °C. Torrefaktion, Hydrothermale Karbonisierung und Verkokung sind weitere Verkohlungsprozesse, deren Endprodukte nach der vorliegenden Definition aber nicht als Pflanzenkohle bezeichnet werden und nicht Teil der vorliegenden Richtlinien sind.

Pflanzenkohlen sind folglich spezielle Pyrolysekohlen, die durch zusätzliche ökologisch nachhaltige Produktions-, Qualitäts- und Einsatzbedingungen charakterisiert sind.

Entsprechend den vorliegenden Richtlinien werden Pflanzenkohlen in drei verschiedene Qualitätsstufen mit jeweils unterschiedlichen Grenzwerten und ökologischen Anforderungen eingeteilt: *basic*, *premium* und *Futter*.

Mit dem vorliegenden Standard wird des weiteren die Zertifizierung von Pflanzenkohle-basierten Produkten geregelt.

Zur Erlangung des *European Biochar Certificate*s müssen folgende Kriterien bezüglich der eingesetzten Biomasse, der Produktionstechnik, den Eigenschaften der Pflanzenkohle sowie der Anwendung und Kennzeichnung erfüllt werden:

3. Eingesetzte Biomasse

- 3.1 Zur Herstellung von Pflanzenkohle dürfen ausschließlich organische Reststoffe verwendet werden, die auf der Positivliste (Anhang 1) aufgeführt sind.
- 3.2 Die saubere Trennung von nichtorganischen Abfällen wie Plastik, Gummi, Elektronikschrott etc. muss gewährleistet sein.
- 3.3 Die Biomassen dürfen keine Farbstoffe, Lösungsmittel oder andere nichtorganische Verunreinigungen aufweisen.
- 3.4 Beim Einsatz von landwirtschaftlichen Primärprodukten (z.B. der Anbau von Biomasse für die Herstellung von Pflanzenkohle und Energie) muss eine nachhaltige Produktion der nachwachsenden Rohstoffe gewährleistet sein.
- 3.5 Pflanzenkohle darf nur dann aus Forstholz hergestellt werden, wenn eine nachhaltige Bewirtschaftung des entsprechenden Waldes zum Beispiel durch PEFC, FSC oder vergleichbare Standards oder Gesetze nachgewiesen werden kann.
- 3.6 Es dürfen nur Biomassen europäischer Herkunft für die Herstellung von Pflanzenkohle verwendet werden.
- 3.7 Die Eingangsbelege für die verarbeiteten Biomassen müssen vollständig vorliegen.

4. Allgemeine Vorgaben zur Führung des Pflanzenkohle-Produktionsprotokolls

Jede Pflanzenkohle-Charge muss eine eindeutige Bezeichnung und Identifikationsnummer (Chargen-Nummer) erhalten. Mittels der Identifikationsnummer muss die Rückführbarkeit der Produktionsbedingungen und der eingesetzten Biomassen garantiert werden. Für jede Pflanzenkohle-Charge muss ein gesondertes Produktions-Protokoll ausgestellt werden. Die Pflanzenkohle jeder Charge muss auf Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte analysiert werden.

Als Definition einer einheitlichen Pflanzenkohle-Charge gilt:

- 4.1 Die Pyrolysetemperatur in °C darf sich während der Produktion um nicht mehr als 20 % ändern. Dokumentierte Produktionsunterbrechungen sind gestattet, sofern nach Wiederaufnahme der Produktion der festgelegte Temperaturbereich eingehalten wird. Für Kleinproduzenten mit einer jährlichen Produktionsmenge von unter 50 t Pflanzenkohle entfällt die Pflicht zur Dokumentation der Produktionstemperatur.
- 4.2 Die Zusammensetzung der Biomassearten, die für die Produktion einer Pflanzenkohle-Charge verwendet werden, darf sich nicht um mehr als 15 % verändern.
- 4.3 Der Produktionszeitraum einer Charge beträgt maximal ein Jahr inklusive aller etwaigen Produktionsunterbrechungen.
- 4.4 Es muss ein vollständiges Produktionsprotokoll vorliegen, in dem genaue Beschreibungen und Zeitpunkte eventueller Komplikationen bei der Herstellung, sowie jedweder Anlagenstillstand dokumentiert sind.

Sobald einer der vier Punkte nicht mehr erfüllt wird, gilt die daraufhin produzierte Pflanzenkohle als eine neue Charge, für die entsprechend ein neues Pflanzenkohle-Protokoll und Pflanzenkohle-Analyse erstellt werden muss.

Sendung der Pflanzenkohle-Probe an das akkreditierte Analyselabor:

- 4.5 Die Pflanzenkohle-Proben müssen innerhalb der ersten drei Tage nach Beginn einer Charge an das akkreditierte Labor gesendet werden. Sofern sichergestellt ist, dass die gleichen Prozessparameter und Biomassen verwendet werden, darf eine Pflanzenkohleprobe bereits maximal drei Wochen vor Chargenbeginn zur Analyse an das akkreditierte Labor eingeschickt werden.
- 4.6 Bei der Einsendung der Pflanzenkohle-Probe an ein EBC-akkreditiertes Analyselabor muss die Chargen-Nummer eindeutig übermittelt werden.
- 4.7 Dem akkreditierten Labor muss mit der Übermittlung der Pflanzenkohle-Probe mitgeteilt werden, dass es sich um eine Analyse für das EBC-Zertifikat handelt.
- 4.8 Das akkreditierte Labor sendet die Analyseergebnisse in Kopie an das akkreditierte Kontrollorgan und an die EBC.
- 4.9 Die EBC hat das Recht, die Analyseergebnisse anonymisiert für statistische Auswertungen zu verwenden.

4.10 Die Produktionsmengen jeder Charge müssen dokumentiert werden. Die jeweiligen Produktionsmengen des Vorjahres werden bei der darauffolgenden Jahreskontrolle geprüft.

5. Probenahme

Die Pflanzenkohle-Proben, die zur EBC-Analytik an das akkreditierte Labor eingesendet werden, müssen zwingend nach der hier folgenden Methode entnommen werden. Der akkreditierte Kontrolleur ist zudem berechtigt, selbst Pflanzenkohle- und Biomasseproben zu entnehmen und diese an ein akkreditiertes Labor oder als Rückstellprobe an die EBC zu senden.

5.1 Repräsentative Probe

Um eine möglichst repräsentative Probe einer größeren Produktionsmenge zu erhalten, muss die Probe nach exakter Methodik entnommen werden, daher muss die folgende Anleitung genau eingehalten werden:

1. Die Menge an Pflanzenkohle, von der eine repräsentative Probe genommen werden soll, muss mindestens die Produktionsmenge eines Tages umfassen.
2. Der zu beprobende Haufen Pflanzenkohle muss zunächst gründlich gemischt werden, indem er mit einem Frontlader oder einer Schaufel **dreimal** von einem Haufen auf einen anderen umgesetzt wird.
3. An 15 Stellen des gemischten Haufens werden dann je eine Teilprobe von jeweils 1,5 Litern entnommen. Für Kleinproduzenten mit einer Tagesproduktion von weniger als 200 Litern Pflanzenkohle kann die Teilprobenmenge auf 0,5 Liter reduziert werden.
4. Die 15 Teilproben werden zusammengeschüttet. Sollte die Partikelgröße der Pflanzenkohle größer als 3 mm sein, muss diese Mischprobe auf < 3 mm gemahlen werden.
5. Die neue Teilprobe wird nun gründlich gemischt, indem sie **dreimal** von einem Haufen auf einen anderen Haufen geschaufelt wird.
6. Von dem gemischten Haufen der Teilprobe werden nun 15 Teilproben von jeweils 150 ml an 15 verschiedenen Stellen des Haufens entnommen.
7. Die 15 Teilproben von insgesamt 2,25 l werden zusammengeschüttet und noch einmal gründlich gemischt.
8. Die Probe von 2,25 l wird an das EBC akkreditierte Labor zur Analyse geschickt.

Wie Bucheli et al. (2014) dargelegt haben, reicht die bereits recht komplizierte Probenahmemethode, wie die EBC sie hier vorschreibt, möglicherweise noch immer nicht aus, um absolut repräsentative Proben zu erhalten. Die vorgeschriebene Methode stellt aber hinreichend sicher, dass die Präzision und Wiederholbarkeit der Proben für die im Standard festgelegten Parameter und Grenzwerte ausreichen.

Alternativ kann während 24 h aller 30 Minuten eine automatisierte Querstromprobe von 100g aus dem kontinuierlichen Produktionsprozess gezogen werden. Eine solche Querstromprobe würde die oben beschriebene Probenahmemethode ersetzen.

5.2 Sichtprobe

Bei jedem Kontrollbesuch wird zudem durch den Kontrolleur eine Sichtprobe sowohl der verwendeten Biomassen als auch der daraus resultierenden Pflanzenkohle genommen und versiegelt an die EBC gesendet.

5.3 Rückstellprobe

Zusätzlich zur EBC-Analyse-Probe sowie zur Sichtprobe sind der Hersteller verpflichtet, täglich eine Querstromprobe von mindestens 100 g zu entnehmen. Der tägliche Entnahmezeitpunkt ist im Produktionsprotokoll einzutragen. Die Querstromproben sind für jeweils einen Monat in einem größeren Probebehälter als Mischprobe zu sammeln. Nach einem Monat ist die Mischprobe zu versiegeln. Die nächsten 30 Querstromproben werden in einem neuen Probebehälter gesammelt, bis auch dieser versiegelt und gelagert wird.

Die Querstromprobe kann sowohl manuell als auch automatisiert aus der Tagesproduktion entnommen werden [2]. Die Querstromprobe garantiert am sichersten eine repräsentative Probenahme des Produktes.

Die monatliche Sammelprobe von mindestens 3 kg muss drei Jahre trocken und geschützt aufbewahrt werden.

6. Eigenschaften der Pflanzenkohle

Es ist nicht die Aufgabe und Zweck des EBC-Zertifikats, eine komplette physiko-chemische Charakterisierung von Pflanzenkohle vorzulegen. Die Kosten der dafür notwendige Analytik würde den Rahmen des EBC sprengen. Von entscheidender Bedeutung für das EBC-Zertifikat ist vielmehr, die Einhaltung aller umweltrelevanten Grenzwerte zu garantieren und alle für die landwirtschaftliche Praxis relevanten Produkteigenschaften zu deklarieren. Die jeweils zulässigen Prüfverfahren sowie die analytischen Methoden für die einzelnen Parameter sind in Kapitel 13 detailliert.

6.1 Der Kohlenstoffgehalt der Pflanzenkohle muss mehr als 50% der Trockenmasse betragen. Pyrolysierte Biomasse mit einem Kohlenstoffgehalt unter 50% werden als Pyrolysate klassifiziert.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff von Pyrolysekohlen schwankt je nach verwendeter Biomasse und Prozesstemperatur zwischen 5 % und 95 % der Trockenmasse. So liegt z.B. der Kohlenstoffgehalt von pyrolysiertem Hühnermist bei etwa 25%, der von Buchenholz bei etwa 85% und der von Tierknochen bei 10%.

Bei sehr mineralreichen Biomassen wie Viehmist kann im Pyrolyseprodukt der Aschegehalt überwiegen. Entsprechend gelten Pyrolysekohlen mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 50% nicht als Pflanzenkohle, sondern als Pyrolysate.

Erfüllen die Pyrolysate alle sonstigen Vorgaben und Grenzwerte des vorliegenden Pflanzenkohle-Zertifikates, können sie als EBC zertifizierte *Pyrolysate* vermarktet werden.

Pyrolysate haben hohe Nährstoffgehalte und stellen entsprechend wertvolle Düngergängungsmittel dar, sind damit aber einer anderen Produktkategorie zuzuordnen.

6.2 Das molares H/Corg-Verhältnis muss kleiner als 0,7 sein.

Aus dem molaren H/Corg-Verhältnis lassen sich der Verkohlungsgrad und damit auch die Stabilität der Pflanzenkohle ableiten. Das Verhältnis gehört zu den wichtigsten Charakterisierungsmerkmalen von Pflanzenkohle. Die Werte schwanken je nach Biomasse und Verfahren. Höhere Werte als 0,7 lassen auf minderwertige Kohlen und mangelhafte Pyrolyse-Verfahren schließen [3].

6.3. Das molare O/Corg-Verhältnis muss kleiner als 0,4 sein

Ergänzend zum molaren H/Corg-Verhältnis ist auch das molare O/Corg-Verhältnis für die Charakterisierung von Pflanzenkohle und ihre Unterscheidung zu anderen Inkohlungsprodukten relevant [3]. Da die direkte Messung des O-Gehaltes teuer und derzeit nicht standardisiert ist, wird die Berechnung des O-Gehaltes aus dem C, H, N, S und Asche-Gehalt akzeptiert.

6.4 Flüchtige Organische Verbindungen (VOC)

Während des Pyrolyseprozesses werden polyaromatische Kohlenstoffverbindungen, Karbonate und eine Vielzahl flüchtiger organischer Verbindungen produziert. Letztere sind hauptsächlich im Pyrolysegas enthalten, welches teilweise an den Oberflächen und in den Poren der Pflanzenkohle kondensiert. Diese aus dem Pyrolysegas kondensierten VOC sind ein essentieller Bestandteil von Pflanzenkohle, sind für verschiedene Funktionen der

Pflanzenkohle von Bedeutung. Der VOC Gehalt ist zudem ein wichtiger Anhaltspunkt für die Beurteilung des Pyrolyseprozesses.

Zulässige Prüfungsverfahren: Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Prinzip: Die TGA bestimmt durch schrittweise Temperaturerhöhung unter Luftabschluss den Gewichtsverlust der flüchtigen Verbindungen der Pflanzenkohle.

(Für Produzenten mit einer Jahresmenge von weniger als 50 t Pflanzenkohle oder Pyrolysat nicht obligatorisch)

6.5 Die Nährstoffgehalte der Pflanzenkohle liegen zumindest für die Elemente Stickstoff, Phosphor, Kalium, Magnesium und Kalzium vor.

Die Schwankungen der Nährstoffgehalte verschiedener Pflanzenkohlen sind sehr hoch und können bei Kohlenstoffgehalten über 50% zwischen 1% und 45% liegen. Es ist zu beachten, dass diese Nährstoffe aufgrund chemischer oder kovalenter Bindungen (v.a. bei Stickstoff) und/oder der hohen Adsorptionskapazität der Pflanzenkohle nur bedingt pflanzenverfügbar sind und möglicherweise erst über Jahrzehnte in den biologischen Kreislauf eingebunden werden. So liegt die Nährstoffverfügbarkeit von Pflanzenkohle-Phosphor im ersten Jahr bei rund 15% und die von Stickstoff bei nur 1%, während Kalium bis zu 50% pflanzenverfügbar ist [4].

6.6 Folgende Grenzwerte an Schwermetallen müssen eingehalten werden.

Die folgenden Höchstwerte für Schwermetallgehalte orientieren sich für die Qualitätsstufe *basic* an der deutschen Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV), und für die Qualitätsstufe *premium* an der Schweizerische Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV, Anhang 2.6 für Recyclingdünger). Die Grenzwerte sind jeweils auf die Trockenmasse der Pflanzenkohle bezogen:

basic: Pb < 150 g t⁻¹ TM; Cd < 1,5 g t⁻¹ TM; Cu < 100 g t⁻¹ TM; Ni < 50 g t⁻¹ TM; Hg < 1 g t⁻¹ TM; Zn < 400 g t⁻¹ TM; Cr < 90 g t⁻¹ TM; As < 13 g t⁻¹ TM

premium: Pb < 120 g t⁻¹ TM; Cd < 1 g t⁻¹ TM; Cu < 100 g t⁻¹ TM; Ni < 30 g t⁻¹ TM; Hg < 1 g t⁻¹ TM; Zn < 400 g t⁻¹ TM; Cr < 80 g t⁻¹ TM; As < 13 g t⁻¹ TM

Außer einigen wenigen Schwermetallen, die bei den vorherrschenden Pyrolysetemperaturen flüchtig oder halb-flüchtig sind (z.B. Quecksilber), bleibt die gesamte Menge an Schwermetallen der ursprünglich verwendeten Biomasse im Endsubstrat erhalten. Wie bei der Kompostierung werden die Schwermetalle auch während der Pyrolyse aufkonzentriert, so dass der prozentuale Gehalt im Endsubstrat höher als im Ausgangsmaterial ist. Allerdings werden viele Schwermetalle sehr effizient von der Pflanzenkohle fixiert und langfristig immobilisiert. Wie dauerhaft diese Immobilisierung tatsächlich sein wird, kann jedoch bisher nicht sicher angegeben werden. Da die landwirtschaftlich eingesetzten Mengen an Pflanzenkohle im Vergleich zu viel häufiger in großen Mengen ausgebrachtem Kompost oder Gärresten nur relativ gering sind, ließe sich eine toxische Akkumulierung der Schwermetalle auch bei höheren Grenzwerten praktisch ausschließen. Trotzdem gibt es wenig Grund, nicht die von der Bodenschutzverordnung bzw. der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung vorgeschriebenen Grenzwerte für Schwermetalle einzuhalten. Durch die Verwendung von Chrom-Nickel-Stählen für den Bau von Pyrolysereaktoren kann es durch Abrieb insbesondere in den ersten Wochen nach der Inbetriebnahme zu erhöhten Nickel- und Chrombelastungen der Pflanzenkohle kommen. Für Pflanzenkohlen mit einer Nickel-Belastung bis zu 100 g/t TM kann eine einmalige Ausnahmegewilligung beantragt

werden, wonach diese Pflanzenkohlen zur Kompostierung verwendet werden dürfen, sofern sicher gestellt wird, dass die gültigen Grenzwerte des fertigen Komposts eingehalten werden.

6.7 pH-Wert, Schüttdichte, Wassergehalt und spezifische Oberfläche

Der pH-Wert der Pflanzenkohle ist ein wichtiges Kriterium für den gezielten Einsatz sowohl in Substraten als auch zur Nährstofffixierung bei der Tierhaltung.

Schüttdichte und Wassergehalt sind notwendige Angaben für die Herstellung homogener Substratmischungen oder Filtermittel mit jeweils gleichbleibendem Kohlenstoffanteil. Die spezifische Oberfläche ist ein Maß für die Qualität der Pflanzenkohle und ein Kontrollwert für die verwendete Pyrolysetechnik.

Das Wasserhaltevermögen (WHC) liefert einen Richtwert für die Mischung mit Flüssigkeiten und die Wirksamkeit für die Erhöhung des Wasserspeichervermögens von Böden oder für die Feuchtigkeitsaufnahme von Baumaterialien. Die Analyse des Wasserhaltevermögens ist nicht obligatorisch.

6.8 Die PAK-Gehalte (Summe der 16 Leitverbindungen der EPA) der Pflanzenkohle müssen für die Qualitätsstufe *basic* unter 12 mg kg⁻¹ TM und für Qualitätsstufe *premium* unter 4 mg kg⁻¹ TM liegen.

Wie bei jeder thermischen Konversion entstehen auch bei der Pyrolyse Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die Menge der entstehenden PAK hängt insbesondere von den Prozessbedingungen ab. Dank der modernen Pyrolysetechnik können die PAK-Belastungen deutlich gesenkt werden. Hohe PAK-Belastungen sind ein Zeichen für unzureichende bzw. ungeeignete Prozessbedingungen [5].

PAK werden von der Pflanzenkohle sehr effizient gebunden, weshalb man aktivierte Pflanzenkohle auch als Luftfilter zur Entfernung von PAK aus Abgasen sowie zur Immobilisierung von PAK in kontaminierten Böden verwendet [6]. Das Risiko der bei der Herstellung in der Pflanzenkohle gebundenen PAK wäre daher auch bei etwas höheren Grenzwerten, als denen der EBC, für den Einsatz in der Landwirtschaft als gering einzuschätzen.

Auch wenn ein Teil der an der Pflanzenkohle gebundenen PAK pflanzenverfügbar ist, so ist die Pflanzenverfügbarkeit doch deutlich niedriger als bei Kompost, Gärresten oder Gülle [7]. Zudem wird in der Kompostwirtschaft alle 3 Jahre bis zu 40 Tonnen Kompost pro Hektar ausgebracht, wohingegen für den Einsatz von Pflanzenkohle derzeit von maximal 40 Tonnen pro Hektar für einen Zeitraum von 100 Jahren ausgegangen wird.

Trotzdem zeigt die Zulassungspraxis, dass der von der schweizerischen Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) festgelegte Grenzwert für PAK auch künftig für Pflanzenkohle gelten wird und eine Ausnahmeregelung aufgrund der Sorptionseigenschaften der Pflanzenkohle kaum durchzusetzen sein wird. Der Grenzwert für die Qualitätsstufe *premium* entspricht daher der schweizerischen Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV), welcher als Richtwert in die Kompostverordnung eingegangen ist. In den Europäischen Bodenschutzverordnungen sind bisher keine PAK-Grenzwerte für Bodenhilfsmittel und organische Dünger festgelegt. Der Grenzwert der Qualitätsstufe *basic* orientiert sich somit an einem Wert, der nach dem derzeitigen Kenntnisstand das Risiko für den Boden und die Anwender als äußerst gering einstufen lässt.

Es ist zu beachten, dass aufgrund der hohen Adsorptionskraft der Pflanzenkohle die meisten üblichen Methoden zur Analyse von PAK nicht für Pflanzenkohle geeignet sind. Nach Untersuchungen an der Agroscope ART [8] kann erst nach einer längeren Toluol-Extraktion ein ausreichend repräsentativer Analysewert ermittelt werden. DIN EN 15527: 2008-09 (mit Toluol Extraktion) und DIN ISO 13877: 1995-06 (Prinzip B mit GC-MS) entsprechen weitestgehend der Methode von Hilber et al.[8] und sind beide zulässig.

Bei dem extrem niedrigen Grenzwert für Premiumqualität lässt sich eine analytische Genauigkeit von nur 50% erreichen, bei dem höheren Grenzwert für Basic-Qualität von 35%. Aus diesem Grund gilt der Grenzwert von $4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$ nur mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$. Für den höheren Grenzwert der Basic Qualität gilt eine Genauigkeit von $\pm 4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$.

Zulässige Prüfungsverfahren: DIN EN 15527: 2008-09 (mit Toluol Extraktion); DIN ISO 13877: 1995-06–Prinzip B mit GC-MS; DIN EN 16181: Entwurf 2017-11 Extraktionsverfahr. 2

6.9 Der PCB-Gehalt muss unter $0,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$; der Gehalt an Dioxinen und Furanen jeweils unter $20 \text{ ng kg}^{-1} \text{ (I-TEQ OMS)}$ liegen.

In modernen Pyrolyseanlagen entstehen nur sehr geringe Mengen an PCB, Dioxinen und Furanen, so dass eine einmalige Kontrolle pro Anlage als ausreichend zu bewerten ist. Der Dioxingehalt ist hauptsächlich vom Chlorgehalt der pyrolysierten Biomasse abhängig. Alle auf der Positivliste autorisierten Biomassen haben einen geringen Chlorgehalt und lassen bei der Pyrolyse nur äußerst geringe Dioxingehalte erwarten, die um mehrere Potenzen unterhalb des Grenzwertes liegen. Sollten die Kontrollorgane des EBC das Risiko einer Chlorbelastung der Ausgangsbiomassen für relevant halten, können zusätzliche Dioxinanalysen gefordert werden. Die Grenzwerte orientieren sich an den in Deutschland und in der Schweiz geltenden Bodenschutzverordnungen [16-18] (Angabe einmalig für jede Produktionsanlage mit einer Jahresproduktion von über 50 t Pflanzenkohle pro Jahr).

7. Pyrolysetechnik

7.1 Die Biomassepyrolyse muss energieeffizient betrieben werden.

Eine externe Reaktorbeheizung mit fossilen Brennstoffen ist mit Ausnahme der Vorbeheizung des Pyrolysereaktors untersagt. Die Nutzung von Abwärme anderer industrieller Prozesse wie z.B. Biogasherstellung oder Zementherstellung oder die Nutzung von Solarthermie ist gestattet. Bei elektrischer Beheizung des Pyrolyse-Reaktors muss die Nutzung von erneuerbaren Energien oder die Nutzung von Strom-Überangeboten nachgewiesen werden.

7.2 Die bei der Pyrolyse entstehenden Synthesegase müssen abgefangen werden und dürfen nicht in die Atmosphäre entweichen.

Der überwiegende Teil der weltweit produzierten Holz- und Pflanzenkohle wird nach wie mit einer Technik hergestellt [9], bei welcher der größte Teil des Kohlenstoffs der ursprünglichen Biomasse als Klimagase in die Atmosphäre entweicht. Selbst wenn die Qualität der so hergestellten Pflanzenkohle die EBC Kriterien erfüllen mögen, so sind die Umweltbelastungen dieser Produktionsform schwerwiegend.

Werden die Pyrolysegase hingegen direkt zur Wärmenutzung sauber abgebrannt oder zur weiteren Verwertung als Treibstoffe oder chemische Rohstoffe abgeschieden, ist die Umweltbelastung gering und sogar deutlich besser als bei der Biomasseverbrennung oder Kompostierung. Nach den EBC Richtlinien ist die Pflanzenkohleherstellung nur dann gestattet, wenn keine unverbrannten Pyrolysegase in die Atmosphäre entweichen.

7.3 Bei der Verbrennung von Pyrolysegasen müssen die national geltenden Emissionsgrenzwerte für entsprechende Feuerungsanlagen eingehalten werden.

Die Emissionsgrenzwerte und -vorschriften sind in den verschiedenen europäischen Ländern jeweils unterschiedlich geregelt. Eine darüber hinausgehende Festlegung von Emissionsgrenzwerten für Pyrolyseanlagen würde die Zweck- und Verhältnismässigkeit der vorliegenden Richtlinien überschreiten. Die Hersteller müssen garantieren, dass ihre Anlagen die jeweiligen nationalen Emissionsvorschriften einhalten.

7.4 Die Abwärme der Pyrolyseanlage muss genutzt werden.

35 – 60 % der in der Biomasse enthaltenen Energie findet sich nach dem Pyrolyseprozess im Pyrolysegas wieder. Ein Teil der Verbrennungsenergie des Pyrolysegases wird in der Regel zur Erwärmung der Biomasse verwendet, die darüber hinaus entstehende Abwärme muss zu mindestens 70% zum Trocknen von Biomasse, Heizzwecken, zur Stromherstellung oder auf ähnliche Weise genutzt werden. Wie unter 7.2 beschrieben, können Bioöl und Pyrolysegase auch gespeichert und einer anderweitigen Energienutzung zugeführt werden.

Produktionsanlagen mit einer Jahresproduktion unter 50 t Pflanzenkohle sind von der Pflicht zur Abwärmenutzung ausgenommen, empfohlen freilich ist es gleichwohl.

8. Arbeitsschutz

8.1 Brand- und Staubschutzvorschriften müssen in der gesamten Herstellungs-, Transport- und Anwenderkette eingehalten werden.

8.2 Alle Arbeiter müssen schriftlich über mögliche Risiken und Gefahren des Produktionsprozesses aufgeklärt werden und dies entsprechend signieren. Im Besonderen betrifft dies die Selbstentzündlichkeit von Kohlestaub, Atemschutz, Kontakt mit Bioöl und Teeren sowie möglicher Gasaustritt.

8.3 Bei Transport und Schüttgutumladung muss auf ausreichende Feuchtigkeit der Pflanzenkohle zur Verhinderung von Staubentwicklung geachtet werden.

8.4 Mitarbeiter sind auf der Anlage mit geeigneter Schutzkleidung und Atemschutzmasken auszustatten.

9. Pflanzenkohle für den Einsatz in der Tierfütterung

Pflanzenkohle ist ein traditioneller Futterzusatzstoff, der häufig bei Verdauungsstörungen von Nutztieren eingesetzt wurde. Erst seit einigen Jahren wird Pflanzenkohle vermehrt auch im täglichen Mischfutter eingesetzt. Der Einsatz von Pflanzenkohle als Futtermittel ist nach der EU-Futtermittelverordnung [10] zugelassen. Die Listung als Einzelfuttermittel in der deutschen Positivliste steht noch aus [11]. Entsprechend der Richtlinie 2002/32/EG vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung [12] sowie der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 über Pestizide-Rückstände [13] gelten für den Einsatz von Pflanzenkohle als Futtermittel gegenüber dem Einsatz als Bodenzusatz andere bzw. zusätzliche Grenzwerte. Im Folgenden werden die zusätzlich zum EBC-Zertifikat zu erhebenden Parameter für die EBC-Zertifizierung von Pflanzenkohle als Tierfuttermittel spezifiziert.

Die jeweils zulässigen Prüfverfahren sowie die analytischen Methoden für die einzelnen Parameter sind in Kapitel 14 detailliert.

9.1 Vorbedingung - EBC Premiumqualität

Pflanzenkohle kann nur dann als EBC-Futterkohle zertifiziert werden, sofern sämtliche Bedingungen für EBC Premiumqualität erfüllt sind und der Produktionsstandort entsprechend zertifiziert wurde.

9.2 Biomasse – nur Pflanzenkohle aus naturbelassenem Holz ist zugelassen

Auch wenn mittlerweile ein Vielzahl wissenschaftlicher Studien positive Effekte auf die Tiergesundheit und -haltung nachweisen [14–17], gibt es bisher kaum Untersuchungen über spezifische Wirkungen verschiedenartiger Pflanzenkohlen und insbesondere Pflanzenkohlequalitäten auf die Verdauungsaktivitäten und das Tierwohl im Allgemeinen. Es liegen langjährige Erfahrungen beim Einsatz von Holzkohle und Aktivkohle vor, nicht aber von Pflanzenkohlen aus anderen Biomassen mit höheren Aschegehalten wie z.B. Stroh, Trester oder Grünschnitt. Es kann zum heutigen Zeitpunkt daher nicht sicher ausgeschlossen werden, dass stärker aschehaltige Pflanzenkohlen aus nicht holzartigen Biomassen bei langfristigem Einsatz negative Auswirkungen auf die Tiergesundheit haben, auch wenn dies als eher unwahrscheinlich zu betrachten ist. Auf Grundlage des Vorsorgeprinzips wird folglich momentan nur Pflanzenkohle aus naturbelassenem, unbehandeltem Stammholz für den Einsatz als Tierfuttermittel zugelassen.

9.3 Kohlenstoffgehalt > 80% der Trockensubstanz

Der Kohlenstoffgehalt von Pflanzenkohle für den Einsatz als Futtermittel muss mindestens 80% der Trockensubstanz betragen.

9.4 Schwermetalle

Nach der EU Futtermittelverordnung müssen die Gehalte der Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber angegeben werden. Deren Grenzwerte unterscheiden sich für Futtermittel von denen für EBC-Premiumqualität. Für den Einsatz von Pflanzenkohle als

Futtermittel gelten folgende Grenzwerte auf einer Basis von 88% des Trockenmassegehaltes der Pflanzenkohle: Arsen: 2 mg kg⁻¹, Blei: 10 mg kg⁻¹, Cadmium 1 mg kg⁻¹ und Quecksilber: 0.1 mg kg⁻¹.

9.5 Benzo-a-pyren < 25 µg/kg

Zusätzlich zu den PAK-Grenzwerten für EBC Premium-Qualität (4 mg PAK16 kg⁻¹), gilt für Pflanzenkohle für die Tierfütterung der spezifische Referenz-Grenzwert für karzinogene PAKs von 25 µg/kg Benzo-a-pyren.

9.6 Dioxine, Furane, Dioxin ähnliche PCB (WHO-PCB) und nicht Dioxin ähnliche PCB (DIN-PCB).

Die EU Futtermittelverordnung schreibt strenge Grenzwerte für polychlorierte-Dioxine, -Furane und PCB vor, die deutlich unterhalb der Grenzwerte der Bodenschutzverordnung liegen. Aus diesem Grund muss (1) jede Charge von Pflanzenkohlen für Futtermittel auf diese Stoffe analysiert werden, und (2) muss das zulässige Prüfverfahren eine niedrigere Nachweisgrenze aufweisen. Es gelten hier folglich spezielle Prüfverfahren und Grenzwerte für Pflanzenkohle zum Einsatz als Futtermittel.

Für PCDD/PCDF gilt ein Auslösewert von 0,5 ng TE kg⁻¹ bei 88%TS und ein Grenzwert von 0,75 ng TE kg⁻¹ bei 88%TS. Für dl-PCB gilt ein Auslösewert von 0,35 ng TE kg⁻¹ bei 88% TS. Für PCDD/PCDF + dl-PCB gilt der Grenzwert 1,25 ng TE kg⁻¹ bei 88% TS. Für die Summe 6 der DIN PCB gilt ein Grenzwert von 10 µg TE kg⁻¹ bei 88%TS.

9.7 Fluor < 150 mg kg⁻¹ (88% TS)

Fluorsalze sind bei Pyrolysebedingungen in der Regel flüchtig und werden in Pflanzenkohlen kaum in nennenswerten Konzentrationen auftreten. Aufgrund der EU Futtermittelverordnung ist die Analyse jedoch standardmässig vorgeschrieben.

9.8 Trockensubstanz, Rohasche, Salzsäureunlösliche Asche

Die Angabe von Trockensubstanz, Rohaschegehalt und HCl-unlöslicher Asche sind vorgeschriebene Standardwerte der EU Futtermittelverordnung und müssen auf dem Lieferschein angegeben werden. Der Gehalt der Aschen muss durch Verbrennung bei 550°C ermittelt und auf einer Basis von 88% Trockensubstanzgehalt angegeben werden.

9.9 Rohprotein, Rohfaser, Rohfett

Die Angabe der Rohprotein-, Rohfaser- und Rohfettgehalte sind vorgeschriebene Standardwerte der Futtermittelverordnung. Rohprotein, Rohfaser und Rohfett werden im Verlauf der vollständigen Pyrolyse komplett zersetzt und sind folglich in Pflanzenkohle nicht mehr vorhanden. Eine Pflanzenkohle gilt als vollständig pyrolysiert, sofern das H/Corg < 0.7 ist. Ist das H/Corg- Verhältnis nach EBC-Premiumqualität kleiner als 0,7, erübrigt sich die Analyse von Rohprotein, Rohfaser und Rohfett, deren Gehalte dann per Definition als 0 g kg⁻¹ angegeben werden. Die Angaben sind verpflichtend und müssen dem Lieferschein beigelegt werden.

10. Zertifizierung von Pflanzenkohle-Produkten und verarbeitenden Betrieben

In der Landwirtschaft und Tierhaltung wird Pflanzenkohle nur in seltenen Fällen in Reinform, sondern meist als verarbeitetes Produkt wie beispielsweise als Pflanzsubstrat, Kompost, Dünger, Einstreu, Silierhilfe oder Futtermittel eingesetzt. Neben den Industriebetrieben, die sich auf die Herstellung von Pflanzenkohle spezialisiert haben, hat sich ein wachsender Wirtschaftszweig entwickelt, der Pflanzenkohle als Rohstoff zur Herstellung von Pflanzenkohle basierten Produkten erwirbt und weiterverarbeitet.

Um zu garantieren und ordnungsgemäß zu kennzeichnen, dass diese Produkte unter Verwendung von EBC zertifizierter Pflanzenkohle hergestellt wurden, genügt es nicht mehr, nur die Pflanzenkohle an sich zu zertifizieren, sondern es müssen auch die Verarbeitung, die Verpackung und die Kennzeichnung der Produkte nach EBC Richtlinien kontrolliert und zertifiziert werden.

Produkte, die Pflanzenkohle enthalten, dürfen nur dann das EBC Logo sowie die Aufschrift „Hergestellt mit EBC zertifizierter Pflanzenkohle“ verwenden, wenn die verarbeitenden Betriebe und deren Produkte nach den folgenden Richtlinien zertifiziert wurden.

10.1 Ausschließliche Verwendung EBC zertifizierter Pflanzenkohle

Produkte, die unter Verwendung von Pflanzenkohle hergestellt wurden, dürfen nur dann EBC zertifiziert werden, wenn der gesamte Betrieb, welcher Pflanzenkohle verarbeitet, ausschließlich EBC zertifizierte Pflanzenkohle für die Herstellung seiner Produkte verwendet. Es darf auf dem Betrieb keine nicht EBC zertifizierte Pflanzenkohle verwendet, gelagert und gehandelt werden.

10.2. Wareneingangskontrolle

Sämtliche Wareneingänge von Pflanzenkohle oder Pflanzenkohle basierten Produkten müssen auf den entsprechenden Lieferscheinen und Etiketten das jeweilige EBC-Zertifikat (EBC premium, EBC basic oder EBC Futter) ausweisen. Die Wareneingangskontrolle ist zu dokumentieren. Nicht gekennzeichnete Pflanzenkohle und Pflanzenkohle basierte Produkte dürfen nicht weiter verarbeitet werden.

10.3 Lagerung

Pflanzenkohle und Pflanzenkohle basierte Produkte müssen so gelagert werden, dass es zu keinen Verunreinigung mit Fremdstoffen kommen kann. Hierbei ist insbesondere auch auf gasförmige Schadstoffe (z.B. Motorenabgase) zu achten, da diese von der Pflanzenkohle absorbiert werden können. Es ist sicher zu stellen, dass weder unterschiedliche EBC-Qualitäten (EBC premium, EBC basic, EBC Futter) noch unterschiedliche Chargen verschiedener oder gleicher Hersteller vermischt werden können. Die Qualität und Herkunft gelagerter Pflanzenkohle muss gut sichtbar mit einer eindeutigen und nachvollziehbaren Identifikationsnummer und Bezeichnung ausgewiesen werden.

10.4 Verarbeitungsjournal

Jeder Verarbeitungsschritt von Pflanzenkohle und Pflanzenkohle basierten Produkten muss nachvollziehbar in einem Verarbeitungsprotokoll dokumentiert werden. Hierbei sind die

Menge und Qualität der jeweils verwendeten Pflanzenkohle sowie die Menge an Pflanzenkohle im Endprodukt aufzuführen.

Werden die Pflanzenkohlen oder Pflanzenkohle basierten Produkte lediglich umverpackt, unterverpackt oder umetikettiert muss ein ebensolches Verarbeitungsjournal über Menge und Qualität der Ausgangsstoffe sowie der Endprodukte geführt werden.

Eine Warenflusskontrolle (Abgleich von Wareneingang, Verarbeitung und Warenausgang) muss jederzeit möglich sein.

11. Kennzeichnungspflichten, Etikettierung, Logos und Verkauf

11.1 EBC-Logo

EBC zertifizierte Unternehmen sind berechtigt das EBC-Logo zu nutzen. Sofern auf dem Etikett, Lieferschein oder einem sonstigen mit dem Produkt in Beziehung stehenden Dokument (z.B. Webseite) auf die Verwendung von EBC zertifizierter Kohle verwiesen wird, muss auf dem Etikett entweder das Folgende Logo



oder einer der beiden folgenden Vermerke geführt werden:

- (1) «Unabhängig kontrolliert und zertifiziert durch q.inspecta GmbH»
oder
- (2) «EBC-Zertifizierung: q.inspecta GmbH».

Die entsprechende EBC Zertifizierungsmarken können über die Webseite www.european-biochar.org oder beim Zertifizierer, q.inspecta, angefordert und heruntergeladen werden.

Die folgenden EBC-Logos sind gültig:



11.2 Angaben bei Pflanzenkohle

Auf dem Lieferschein oder dem Etikett von Pflanzenkohlen müssen folgende Angaben über die Pflanzenkohle vermerkt sein:

- Qualitätsstufe (basic/premium/Futter)
- Kohlenstoffgehalt
- H / Corg – Verhältnis
- Nährstoffgehalte (N, P, K, Ca, Mg)
- Die höchste im Prozess erreichte Pyrolysetemperatur
- pH-Wert, mit entsprechendem arbeitsschutzrechtlichen Hinweis, falls >10
- Spezifische Oberfläche
- Wassergehalt

- Rohdichte

Es muss des Weiteren ein Internetlink oder QR-Code auf dem Etikett und Lieferschein abgedruckt sein, über welchen die EBC-zertifizierte Analyse der entsprechenden Charge eingesehen und heruntergeladen werden kann. Zertifizierte Zwischenhändler und Verarbeiter sind nicht verpflichtet, den Herstellernamen und Produktionsstandort der verarbeiteten Pflanzkohle auf Etiketten und Lieferscheinen zu kennzeichnen.

11.3 Angaben bei Pflanzkohle-Produkten

Beim Verkauf an Endkunden müssen auf dem Etikett von Pflanzkohle-Produkten die folgende Angaben vermerkt sein:

- Qualitätsstufe der Pflanzkohle (basic/premium/Futter)
- Kohlenstoffgehalt der im Produkt enthaltenen Pflanzkohle
- Pflanzkohle-Gehalt

Kommen in einem Produkt verschiedene EBC Qualitäten zur Verwendung, so darf das Endprodukt nur diejenige EBC-Qualitätsstufe tragen, welche der am niedrigsten zertifizierten Pflanzkohle im Produkt entspricht. Hierbei gilt EBC basic als niedrigste, EBC premium als mittlere und EBC Futter als höchste Qualitätsstufe.

Für Futtermittel dürfen nur Pflanzkohlen mit EBC-Futter Zertifizierung verwendet werden. Werden mehrere EBC Pflanzkohlen im Produkt gemischt, ist ein entsprechend gemittelter Kohlenstoff-Gehalt anzugeben.

Der Pflanzkohle-Gehalt ist entweder in Gewichts- oder in Volumenprozent anzugeben.

12. Kontrolle und Zertifizierung

Die Kontrolle des Europäischen Pflanzenkohle-Zertifikats wird von der unabhängigen, staatlich akkreditierten Kontrollstelle bio.inspecta AG / q.inspecta GmbH europaweit koordiniert und auf den Produktionsbetrieben in den verschiedenen Länder abgenommen. Die Kontrolle findet einmal pro Jahr statt. Die Hersteller sind verpflichtet, die Produktionsprotokolle jeweils auf dem aktuellen Stand zu halten.

Jeder Pflanzenkohle-Hersteller muss gesamtheitlich als EBC-Produzent zertifiziert werden, und zwar unabhängig davon, ob sich nur ein Batch, mehrere oder alle Batches für eines der EBC-Zertifikate qualifizieren.

Pflanzenkohle aus nicht EBC zertifizierten Batches darf nicht in die Land- oder Viehwirtschaft verkauft werden.

Zur Wahrung der Verhältnismässigkeit werden Produzenten mit einer Jahresproduktion von weniger als 50 t Pflanzenkohle vom jährlichen Kontrollbesuch auf der Betriebsstätte entbunden. Die Einhaltung der Produktions- und Qualitätsrichtlinien werden durch die staatlich akkreditierte Kontrollstelle mithilfe von Selbstdeklarierung, Analyseprotokollen und detaillierter Produktionsbeschreibung evaluiert. Die Anforderungen hinsichtlich der Pflanzenkohleanalytik, der Grenzwerte, der Biomassen und dem Verkauf sind die gleichen wie für industrielle Hersteller.

Produziert ein Hersteller mehr als 50 t Pflanzenkohle pro Jahr, gilt dieser nicht mehr als Kleinproduzent und zwar unabhängig davon, ob nur ein Teil der gesamten Pflanzenkohle-Produktion zertifiziert werden soll. Produziert ein Hersteller z.B. 200 t Pflanzenkohle pro Jahr, will davon aber nur ein Batch von 40 t Pflanzenkohle nach EBC zertifizieren lassen, so ist ein jährlicher Kontrollbesuch auf der Betriebsstätte zwingend.

Für Pflanzenkohle verarbeitende Betriebe gilt ebenfalls eine Kleinproduzenten-Regelung. Werden pro Jahr weniger als 10 t Pflanzenkohle zu Pflanzenkohle basierten Produkten verarbeitet, sind diese Betriebe vom jährlichen Kontrollbesuch auf der Betriebsstätte entbunden. Die Einhaltung der Produktions- und Qualitätsrichtlinien werden durch die staatlich akkreditierte Kontrollstelle mithilfe von Selbstdeklarierung und Verarbeitungsprotokollen evaluiert.

Die Anmeldung zur Zertifizierung erfolgt direkt bei der Kontrollstelle q.inspecta. Es wird empfohlen, bereits vor Beginn der Produktion Kontakt aufzunehmen, um die Protokollierung in den Produktionsprozess einzubinden.

bio.inspecta AG
q.inspecta GmbH

Ackerstrasse

CH-5070 Frick

+41 (0) 62 865 63 00

+41 (0) 62 865 63 01

admin@bio-inspecta.ch

13. Analysemethoden für EBC-Pflanzenkohle

Basis-Paket

Probenvorbereitung (DIN 51701-3):

Zuerst wird nach einer Homogenisierung die Probe in repräsentative Teilmengen aufgeteilt.

Dieses aufteilen der Probe geschieht durch Vierteln und Teilen der homogenisierten und aufgehäuften Probe.

Ca. 100 g der Originalprobe werden für die Bestimmung der Leitfähigkeit, des Salzgehaltes und des pH-Wertes abgefüllt.

Ein Teil der Probe wird bei 40 °C getrocknet und nach der Trocknung weiter aufgeteilt.

Ca. 250 g der 40 °C getrockneten Probe werden unzerkleinert zur Bestimmung der Reindichte und der BET-Oberfläche abgefüllt.

Ca. 50 g der 40 °C getrockneten Probe werden in einer Schwingmühle analysenfein gemahlen und zur weiteren Analytik (PAK, TGA, Asche; CHN, S, Spuren- und Hauptelemente) weiter verteilt.

Schüttdichte (in Anlehnung an VDLUFA-Methode A 13.2.1):

Die Probe (mindestens 300 ml) wird in einem Messzylinder aus Kunststoff (1 l) eingefüllt und die Probe im Gefäß gewogen. Nach 10maligem Verdichten mittels Fallvorrichtung wird das Volumen am Messzylinder abgelesen. Aus der Masse und dem Volumen der Probe wird die Schüttdichte in kg/m^3 errechnet.

Leitfähigkeit (Salzgehalt) nach BGK, Kap. III. C2 / analog DIN ISO 11265:

20 g der Originalprobe werden mit 200 ml vollentsalztem Wasser in einer PE-Flasche für eine Stunde geschüttelt. Anschließend wird filtriert und im Filtrat die Leitfähigkeit gemessen. Die Temperaturkorrektur der Leitfähigkeit erfolgt automatisch im Gerät.

Die ausgegebene Leitfähigkeit bezieht sich auf 25 °C. Die Umrechnung der Leitfähigkeit auf den Salzgehalt erfolgt mit dem Faktor von 52,8 $[\text{mg KCl/l}]/[10^{-4}/\text{cm}]$ und wird in mg KCl/l angegeben. Berechnungsgrundlage ist hier die Leitfähigkeit ($14,12 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$) einer 0,01 molaren Kaliumchloridlösung. Der Salzgehalt kann dann auf das Volumen der Frischsubstanz bezogen werden.

pH-Wert nach DIN ISO 10390 (CaCl_2):

Mindestens 5 ml luftgetrocknete Probe wird in ein Glasgefäß gegeben. Die das fünffache Volumen (25 ml) einer 0,01 M CaCl_2 -Lösung wird hinzugegeben. Die Suspension wird 1 h geschüttelt (über Kopf). Die hergestellte Suspension wird direkt mit einem pH-Messgerät bestimmt.

Wassergehalt nach DIN 51718:

Verfahren A / Zwei-Stufen-Verfahren (Referenz-Verfahren für Steinkohle)

-Grobe Feuchtigkeit

Die Probe (100 - 1000 g) wird in einer Trocknungsschale gleichmäßig verteilt, auf 0,1 g gewogen und in einem Wärmeschrank bei (40 ± 2) °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Falls erforderlich, wird die Probe insgesamt auf mehrere Bleche verteilt.

Auswertung: Grobe Feuchtigkeit (FG) in %

$$FG = \frac{m_E - m_R}{m_E} * 100$$

FG	=	Grobe Feuchtigkeit in %
m _E	=	Einwaage an Probengut in g
m _R	=	Rückwaage an Probengut in g

-Hygroskopische Feuchtigkeit

Eine Teilmenge der luftgetrockneten und unter 1 mm Korngröße zerkleinerten Probe wird unmittelbar nach dem Teilen auf 0,1 mg in einen TGA-Tiegel eingewogen und bei (106 ± 2) °C unter Stickstoffatmosphäre bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Auswertung: Hygroskopische Feuchtigkeit (FH) in %

$$FH = \frac{m_E - m_R}{m_E} * 100$$

FH	=	Hygroskopische Feuchtigkeit in %
m _E	=	Einwaage an Probengut in g
m _R	=	Rückwaage an Probengut in g

- Gesamtwassergehalt

Auswertung: Gesamtwassergehalt (W_t) in %

$$W_t = FG + FH * \frac{100 - FG}{100}$$

W _t	=	Gesamtwassergehalt in %
FG	=	Grobe Feuchtigkeit in %
FH	=	Hygroskopische Feuchtigkeit in %

Aschegehalt (550 °C) analog DIN 51719:

Das entsprechende Programm auswählen (30 oder 60 min). Die Leergewichtsermittlung der Tiegel erfolgt automatisch. Die Probennummer für entsprechende Tiegelposition eingeben. 1 g der Analysenprobe in Keramiktiegel geben und gleichmäßig verteilen. Die Wägung erfolgt Tiegel-Positions-bezogen automatisch.

Automat durchläuft folgendes Heizprogramm:

Erwärmung um 5 K/min auf 106 °C unter Stickstoffatmosphäre bis zur Massenkonstanz ($\Delta m < 0,05$ %). Erhöhung der Temperatur um 5 K/min auf 550 °C

unter Sauerstoffatmosphäre, diese Temperatur für 30 bzw. 60 min halten bis zur Massenkonstanz ($\Delta m < 0,05 \%$).

Der Aschegehalt wird automatisch bestimmt und in Bezug auf die Analysenfeuchte berechnet.

Umrechnung auf andere Bezugszustände erfolgte extern!

Thermogravimetrische Analyse:

Die TGA-Kurve wird analog zu den Bestimmungen der hygroskopischen Feuchte und des Aschegehaltes in der LECO TGA ermittelt. Dazu wird 1 g der vorgetrockneten und gemahlene Probe in den TGA-Tiegel eingewogen. Während der Temperaturerhöhung von 30 °C auf 950 °C mit 10 K/min wird der Tiegel in kurzen Abständen im TGA-Ofen gewogen. Das Ergebnis wird grafisch dargestellt.

Carbonat CO₂ analog DIN 51726:

1 g der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe wird auf 0,2 mg eingewogen und in den Zersetzungskolben gegeben. Das Gerät besteht aus einem Absorptionsturm, der die Luft von Kohlendioxid befreit, dem Zersetzungskolben mit einem Aufsatz um die Säure zuzugeben und drei daran angeschlossene Waschflaschen. Durch die Anlage wird von Kohlendioxid befreite Luft gesaugt. Nachdem die Anlage mit Inertgas gespült und die Waschflaschen mit einer Absorptionslösung aus BaCl₂ und NaOH Lösung befüllt wurden, werden 30 ml Zersetzungssäure (Salzsäure mit HgCl₂ als Katalysator und einem Netzmittel) in den Zersetzungskolben gegeben. Der Inhalt des Zersetzungskolbens wird ca. 10 min bis zum Sieden erhitzt. Der Inertgasstrom befördert das entstehende Kohlendioxid durch eine saure Lösung in der ersten Waschflasche in die beiden anderen Waschflaschen. In der zweiten Waschflasche löst sich das Kohlendioxid unter Verbrauch der Base und fällt als Bariumcarbonat aus. Tritt in der dritten Waschflasche ein Niederschlag auf, muss die Messung mit geringerer Einwaage wiederholt werden. Der Verbrauch an Base in der zweiten Waschflasche wird über eine pH-Titration mit Salzsäure ermittelt. Der Carbonatgehalt der Probe wird aus dem Basenverbrauch als CO₂ errechnet.

CHN nach DIN 51732:

Verwendung von TruSpec CHN (Hersteller: Leco)

Die Probe (80-100 mg der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe) wird auf 0,1 % (relativ) direkt in eine Zinn-Kapsel eingewogen und diese verschlossen. Analyse der Messprobe im Gerät. Angabe des Kohlenstoffgehaltes, des Wasserstoffgehalt und des Stickstoffgehaltes in Massenprozent.

Schwefel nach DIN 51724-3:

Die vorgetrockneten und zerkleinerten Probe wird in einem Keramik-Tiegel (unter Zuhilfenahme von V₂O₅) bei hoher Temperatur (> 1300 °C) im Sauerstoffstrom oxidiert. Das entstehende SO₂ wird in einer IR-Zelle analysiert und einwaagebezogen als Gesamtschwefel angegeben.

Sauerstoffgehalt nach DIN 51733:

Der Sauerstoffanteil wird berechnet. Es wird angenommen, dass die Probe im Wesentlichen aus Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht. Wird von 100 % der Asche-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt in Prozent abgezogen, ergibt sich der Sauerstoffgehalt in Prozent.

C_{org}, H/C und O/C (berechnet):

Aus den Ermittelten Gehalten können andere Größen und Verhältnisse berechnet werden.

C_{org} ergibt sich aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt abzüglich des als CO₂ vorliegenden Kohlenstoffanteils.

PAK analog DIN EN 15527: 2009-09 (Extraktion mit Toluol); DIN ISO 13877:1995-06-Prinzip B mit GC-MS; DIN EN 16181: Entwurf 2017-11 Extraktionsverfahren 2

2,5 g der der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe wird eingewogen und mit 50 ml Toluol zwei Stunden am Rückfluss extrahiert. Der Extrakt wird auf weniger als 10 ml eingengt. Ein Aliquot der Phase wird zur Analyse in ein Rollrandfläschchen überführt und mittels Gaschromatographie auf PAK analysiert.

Spuremetalle nach Mikrowellenaufschluss nach DIN 22022-2, DIN 22022-7, DIN EN ISO 17294-2 / DIN EN 1483: (Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Zn, Cr, B, Mn, As, Hg)

Die vorgetrocknete und zerkleinerte Probe wird in das Reaktionsgefäß der Mikrowelle eingewogen. Dazu werden 6 ml Salpetersäure, 2,0 ml Wasserstoffperoxid und 0,4 ml Flußsäure gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß entsprechend verschlossen und in die Mikrowelle eingebaut.

Programmablauf des Mikrowellendruckaufschlusses:

Aufheizphase (Raumtemperatur bis 190 °C) in 15 min

Haltezeit bei 190 °C 20 min

freies Abkühlen

zusätzlich nur notwendig bei Messung mittels ICP-OES:

Programmablauf der Flußsäuremaskierung (mit Borsäure, Zugabe 5 ml ges. Lösung):

Aufheizphase (Raumtemperatur bis 160 °C) in 8 min

Haltezeit bei 160 °C 7 min

freies Abkühlen

Nach vollständiger Abkühlung werden die Reaktionsgefäße geöffnet und die Aufschluss-Lösung in 50 ml Kunststoff-Maßkolben überführt und mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

Die Verdünnten Aufschlusslösungen werden mittels ICP-MS vermessen (DIN EN ISO 17294-2).

Zur Bestimmung der Quecksilbergehalte wird mittels Kaltdampf-AAS bestimmt (DIN EN 1483).

Hauptelemente nach Schmelzaufschluss nach DIN 51729, DIN EN ISO 11885 / DIN EN ISO 17294-2: (P, Mg, Ca, K, Na, Fe, Si, S)

Der Schmelzaufschluss wird an der Asche der Biokohle durchgeführt. 200 mg der analysenfeinen Asche werden in einen Platintiegel eingewogen und mit 2 g Lithiummetaborat intensiv vermischt.

Der Platintiegel wird in einen Aufschlusssofen gestellt. Der Aufschluss verbleibt mindestens 15 Minuten bei 1050 °C im Ofen. Die Schmelze wird in Salzsäure aufgelöst und auf 500 ml aufgefüllt.

Die Proben werden am ICP-OES (DIN EN ISO 11885) oder ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2) vermessen.

14. Analytische Parameter für EBC-Futter

Spurenmehalle

nach VDLUFA III oder DIN EN ISO17294-2

As, Pb, Cd: VDLUFA VII 2.2.1 (Aufschluss); VDLUFA III 17.2.2; DIN EN ISO17294-2 (E29); DIN EN ISO 11885(E22) (Messungen); Hg: VDLUFA VII 2.2.1 (Aufschluss); VDLUFA III 17.4.3; DIN EN 13506; EN 12338 (Messung)

0,1 g bis 1 g des getrockneten, gemahlenden und homogenisierten Materials werden in einen Kunststoffbecher (PTFE, PFA) oder Quarzbecher für die Mikrowelle eingewogen. Nach Zugabe von 65%iger Salpetersäure im Verhältnis 1+5 (Einwaage+Säure) und nach Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1+2,5 bis 1+10 (Einwaage+Wasserstoffperoxid) wird bei der für das System maximal zulässigen Temperatur aufgeschlossen (in der Regel 190°C). Aufheizphase: 15 min; Haltezeit: 30 min.

Nach dem Abkühlen wird quantitativ in ein Polypropylengefäß mit Volumenmarkierung überführt und mit 0,1 M Salpetersäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt mit ICP-MS oder ICP-OES. Beim Quecksilber werden Kaltdampf-AAS oder Atomfluoreszenzspektrometrie eingesetzt.

Benzo-A-Pyren für EBC-Futter

nach DIN ISO 13877 oder VDLUFA VII 3.3.3.2 (abweichend mit Toluolextraktion).

Das Material wird zerkleinert (<1 mm) und bei maximal 35°C getrocknet. 10 g Probe werden mittels Soxhletextraktion 6 h mit Toluol unter Zugabe von geeigneten internen Standards extrahiert. Alternativ kann eine ASE Extraktion verwendet werden. Der Extrakt wird aufkonzentriert und entsprechend DIN ISO 13877 oder VDLUFA VII 3.3.3.2 mit Säulenchromatographie gereinigt. Die Messung und Quantifizierung des gereinigten Extraktes kann mit HPLC-FLD oder GC+Massenspektrometrie erfolgen. Geeignet sind MSD, MS/MS-, HRMS- oder TOF-Geräte.

PCB

nach VDLUFA VII 3.3.2.2 (DIN-PCB; Heißextraktion, GC-MS)

Das Material wird zu Pulver (<1 mm) zerkleinert und bei maximal 35°C im Trockenschrank getrocknet. Alternativ kann chemisch oder durch Gefriertrocknung getrocknet werden. 5-10 g Probe werden mittels Soxhletextraktion 6 h mit Toluol unter Zugabe von geeigneten internen Standards extrahiert. Alternativ kann eine ASE Extraktion verwendet werden. Der Extrakt wird aufkonzentriert und entsprechend VDLUFA VII 3.3.2.2 mit Kieselgel-Säulenchromatographie gereinigt. Die Messung und Quantifizierung des gereinigten Extraktes erfolgt mit GC-MS oder GC-ECD.

PCDD/PCDF/coplanare PCB**nach VDLUFA VII 3.3.2.4 (PCDD+PCDF+ coplanare PCB; GC-HRMS)**

Das Material wird zu Pulver (<1 mm) zerkleinert und bei maximal 35°C im Trockenschrank getrocknet. Alternativ kann gefriergetrocknet werden. 2 g Probenmaterial werden nach Zugabe isotoopenmarkierter Standards 20 h mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Alternativ können spezielle Heißeextraktoren wie die ASE eingesetzt werden. Nach Aufkonzentrierung wird der Extrakt nach VDLUFA Methode VII 3.3.2.4 durch mehrfache Säulenchromatographie gereinigt und kann in verschiedene Fraktionen unterteilt werden. An dieser Stelle ist auch eine Gewinnung der DIN-PCB Fraktion möglich. Zuletzt erfolgt die Messung der Komponenten mit GC-HRMS.

Carbon**Testmethode: DIN 51732**

Verwendung von TruSpec CHN (Hersteller: Leco)

Die Probe (80-100 mg der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe) wird auf 0,1 % (relativ) direkt in eine Zinn-Kapsel eingewogen und diese verschlossen. Analyse der Messprobe im Gerät. Angabe des Kohlenstoffgehaltes, des Wasserstoffgehalt und des Stickstoffgehaltes in Massenprozent.

Fluor**Testmethode: VDLUFA VII 2.2.1**

Das getrocknete und gemahlene Material wird verascht und mit Natriumhydroxid aufgeschlossen. Der erkaltete Aufschluss wird in Salzsäure unter Zugabe eines Komplexbildners (TISAB) gelöst. Anschließend wird ein pH-Wert von 5,5 eingestellt und der Fluoridgehalt mittels einer ionensensitiven Elektrode ermittelt.

Trockensubstanz**Testmethode: DIN 51718; VDLUFA III 3.1;**

Mindestens 50 g der Probe werden entnommen und soweit erforderlich, unter Vermeidung von Feuchtigkeitsänderungen zerkleinert. 5 g Kohle werden auf 1 mg genau eingewogen und bei 103°C 4 h getrocknet. Nach dem Beladen des Ofens beginnt die Trocknungszeit erst nach genauem Erreichen der 103°C. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird auf 1 mg genau zurückgewogen.

Rohasche**analog to DIN 51719, VDLUFA III 8.1; HCl-insoluble ash: VDLUFA III 8.2**

Etwa 5 g Probe werden auf 1 mg genau in eine geglühte und tarierte Veraschungsschale eingewogen. Die Schale wird in einen Muffelofen gebracht und bei 550°C±5°C so lange belassen, bis keine Kohlepartikel mehr zu erkennen sind. Nach Abkühlung im Exsiccator wird auf 1 mg zurückgewogen. Bei schwierigen Proben erfolgt eine Ammoniumnitratbehandlung entsprechend Methode VDLUFA 8.1.

15. Analytische Zusatzparameter

Brennwert / Heizwert nach DIN 51900:

Zur Bestimmung des Brenn- und Heizwertes wird ein Bombenkalorimeter (Kalorimeter IKA C 5000 Duo bzw. IKA C 5000) benutzt. 0,3 bis 0,8 g der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe wird in einen Verbrennungsbeutel, Kapsel oder Tiegel eingewogen. Die Probe wird in die Verbrennungsbombe mit dem Zünddraht, Zündfaden und 10-20 ml Eluent im Bombenunterteil eingebaut. Bombe wird in das Kalorimeter eingehängt. Die Befüllung mit Sauerstoff, die Zündung und die Messung geschehen automatisch. Nach der Verbrennung muss die Bombe auf Spuren einer unvollständigen Verbrennung überprüft werden. Mit den Kalibrierungs- und Messdaten kann der Brennwert und nach weiteren Korrekturen der Heizwert errechnet werden.

Aschegehalt (815 °C) DIN 51719:

Der Aschegehalt 815 °C wird nach dem Aschegehalt 550 °C bestimmt, die Temperatur wird vom Haltepunkt 550 °C mit 5 K/min weiter auf 815 °C aufgeheizt und bis zur Gewichtskonstanz (Massenunterschied $\pm 0,05$ %) geglüht.

Flüchtige Bestandteile nach DIN 51720:

1 g der der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe wird in einen Tiegel (mit Deckel) eingewogen. Die Probe muss eine gleichmäßig dicke Schicht auf dem Tiegelboden bilden. Der Tiegel wird in den 900 ± 5 °C vorgeheizten Ofen gebracht. Nach 7 min (± 5 s) wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zurückgewogen. Aus dem Masseverlust der Probe wird der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen berechnet.

Wasserhaltekapazität (WHC) nach E DIN ISO 14238, Anhang A:

Die 2 mm Fraktion der Biochar-Probe wird im Wasserbad für einen Zeitraum von 24 Stunden gesättigt. Im Anschluss wird die Probe für 2 Stunden auf ein trockenes Sandbett aufgesetzt, um ungebundenes Wasser abzuziehen. Das gesättigte Material wird gewogen und in einem Trockenschrank bei 40°C getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Probe erneut gewogen und die Wasserhaltekapazität bestimmt.

14. Referenzen

1. Bucheli, T. D.; Bachmann, H. J.; Blum, F.; Bürge, D.; Giger, R.; Hilber, I.; Keita, J.; Leifeld, J.; Schmidt, H.-P. On the heterogeneity of biochar and consequences for its representative sampling. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 1–6.
2. Gy, P. Sampling of discrete materials—a new introduction to the theory of sampling. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2004**, 74, 7–24.
3. Schimmelpfennig, S.; Glaser, B. One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. *J. Environ. Qual.* **2012**, 41, 1001.
4. Camps-Arbestain, M.; Amonette, J. E.; Singh, B.; Wang, T.; Schmidt, H.-P. A biochar classification system and associated test methods. In *Biochar for environmental management*; Lehmann, J.; Joseph, S., Eds.; Routledge: London, 2015; pp. 165–194.
5. Bucheli, T. D.; Hilber, I.; Schmidt, H. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated aromatic compounds in biochar. In *Biochar for environmental management: Science and technology*; earthscan, London, U., Ed.; 2015.
6. Li, H.; Qu, R.; Li, C.; Guo, W.; Han, X.; He, F.; Ma, Y.; Xing, B. Bioresource Technology Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. *Bioresour. Technol.* **2014**, 163, 193–198.
7. Gomez-Eyles, J. L.; Yupanqui, C.; Beckingham, B.; Riedel, G.; Gilmour, C.; Ghosh, U. Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 13721–9.
8. Hilber, I.; Blum, F.; Leifeld, J.; Schmidt, H.-P.; Bucheli, T. D. Quantitative Determination of PAHs in Biochar: A Prerequisite To Ensure Its Quality and Safe Application. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60, 3042–50.
9. Brown, R.; Campo, B. del; Boateng, A. A.; Garcia-Perez, M.; Masek, O. Fundamentals of biochar production. In *Biochar for environmental management*; Lehmann, J.; Joseph, S., Eds.; Routledge: London, 2015; pp. 39 – 62.
10. Europ. Kommission; Amtsblatt der Europäischen Union L 159 / 25 VERORDNUNG (EU) Nr . 575 / 2011 DER KOMMISSION vom 16 . Juni 2011 zum Katalog der Einzelfuttermittel gestützt auf den Vertrag über die Arbeitsweise der Europäischen Union , gestützt auf die Verordnung (EG) N. **2011**, 25–65.
11. Positivliste für Einzelfuttermittel. **2014**.
12. EU-Parlament; Richtlinie 2002/32/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0032> (accessed May 9, 2016).
13. EU-Parlament; Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Februar 2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=URISERV%3A12189> (accessed May 9, 2016).
14. Gerlach, H.; Gerlach, A.; Schrödl, W.; Schottdorf, B.; Haufe, S.; Helm, H.; Shehata, A.; Krüger, M. Oral Application of Charcoal and Humic acids to Dairy Cows Influences Clostridium botulinum Blood Serum Antibody Level and Glyphosate Excretion in Urine. **2014**, 4.
15. Gerlach, A.; Schmidt, H. P. Pflanzenkohle in der Rinderhaltung. *Ithaka J.* **2012**.

16. Erickson, P. S.; Whitehouse, N. L.; Dunn, M. L. Activated carbon supplementation of dairy cow diets : Effects on apparent total- tract nutrient digestibility and. **2011**, *27*, 428–434.

17. Joseph, S.; Pow, D.; Dawson, K.; Mitchell, D. R. G.; Rawal, A.; Hook, J.; Taherymoosavi, S.; Zwieter, L. V. A. N.; Rust, J.; Donne, S.; Munroe, P.; Pace, B.; Graber, E.; Thomas, T.; Nielsen, S.; Ye, J.; Lin, Y. Feeding Biochar to Cows : An Innovative Solution for Improving Soil Fertility and Farm Productivity. **2015**, *25*, 666–679.