

Lebenswissenschaftliche Fakultät der Humboldt- Universität zu Berlin

Albrecht Daniel Thaer-Institut für Agrar- und Gartenbauwissenschaften

Einfluss gärrestebasierter Pyrolysekohle auf Emissionen von Rinderfestmist

Masterarbeit im Studiengang: Prozess und Qualitätsmanagement in Landwirtschaft und
Gartenbau

vorgelegt von: Anna-Luise Böhm

Erstprüfer (Betreuer): Dr. rer. agr. Jan Mumme

Fachgebiet bzw. Institution: Lebenswissenschaftliche Fakultät der Humboldt-
Universität zu Berlin

Zweitprüferin/Zweitprüfer: Dr. rer. agr. Thomas Hoffmann

Fachgebiet bzw. Institution: Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V.
(ATB)

Berlin, den 19.09.2020

Danksagung

Ich danke der Dipl. Biol. Maja Schultze für die Unterstützung bei der Anfertigung und Fertigstellung meiner Masterarbeit. Sie stand mir in allen Lebenslagen mit Rat und Tat zur Seite.

Dr. rer. agr. Thomas Hoffmann und Dr. rer. agr. Jan Mumme danke ich vielmals für die Begutachtung der Masterarbeit. Sie standen mir ebenfalls mit konstruktiver Kritik und Hilfestellungen zur Seite.

Ein weiterer Dank geht an die lieben Kollegen des Leibniz-Instituts für Agrartechnik und Bioökonomie e.V. (ATB) Potsdam Bornim der Abteilung Technik der Aufbereitung, Lagerung und Konservierung und der Abteilung Bioverfahrenstechnik. Insbesondere an Carsten Jost, Dipl.-Ing. Ulrich Stollberg, Dipl.-Ing. Marcus Fischer, Dr. rer. agr. Christiane Herrmann, Dr.-Ing. Werner Berg, Prof. Dr. Thomas Amon, welche mir bei technischen sowie inhaltlichen Fragen zur Seite standen.

Mein inniger Dank gilt besonders meiner Familie, insbesondere meinem Mann Patrick, der mir auch in schwierigen Situationen half wieder Mut und Kraft zu finden. Außerdem danke ich meiner lieben Freundin Sandrine Schnick, welche mir bei der Vollendung der Arbeit mit guten Ratschlägen und fachlichen Diskussionen weitergeholfen hat. Meinen Eltern danke ich für die Geduld und Hilfe während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	I
Tabellenverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Kontext.....	1
1.2 Stand des Wissens.....	7
1.2.1 Treibhausgasemissionen.....	7
1.2.2 Pyrolysekohleherstellung.....	11
1.2.3 Wirkung von Biokohle auf Treibhausgasemissionen.....	12
1.2.4 Emissionen aus der Festmistlagerung.....	17
1.3 Problem- und Zielstellung.....	19
2 Material und Methoden.....	20
2.1 Aufbau der Versuchsanordnung.....	20
2.2 Verwendete Substrate.....	24
2.3 Durchgeführte Analysen und dazu verwendete Geräte.....	25
2.3.1 Feststoffanalyse.....	25
2.3.2 Gasanalyse.....	30

2.4	Statistische Auswertung	33
2.5	Berechnung der Treibhauspotentiale	33
3	Ergebnisse	35
3.1	Tägliche Spurengasraten	35
3.2	Gasausbeuten der Versuchsreihen	38
3.3	Methan-Konzentrationen der Versuchsreihen	41
3.4	Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen der Versuchsreihen	44
3.5	Lachgas-Konzentrationen der Versuchsreihen	47
3.6	Ergebnisse der Laboruntersuchungen	50
3.7	Trockenmassevergleich der Biokohle-Rinderfestmistgemische	57
3.8	Berechnung der Treibhauspotentiale	58
4	Diskussion	59
4.1	Ursachen der verstärkten oder geminderten Emissionen	59
4.2	Praktische Relevanz der Ergebnisse und weiterer Forschungsbedarf	66
4.3	Fehlerbetrachtung	67
5	Schlussfolgerungen	69
6	Zusammenfassung	71
	Literaturverzeichnis	A
	Anhang	I

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Treibhausgas-Emissionen seit 1990 nach Gasen, Emissionen ohne Landnutzung, Landnutzungsänderung und Forstwirtschaft.....	2
Abbildung 2: Stoffkreislaufmodell eines landwirtschaftlichen Betriebes mit integrierter Biogas- und Biokohleanlage	6
Abbildung 3: Nitrifizierende Denitrifikation, hypothetischer Pfad und mögliche Enzyme (verändert nach POTH UND FOCHT 1985; HOOPER 1968) aus (WRAGE ET AL 2001)	9
Abbildung 4: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtoberfläche verschiedener Biomassekarbonisate. Guibourtia bezeichnet eine Pflanzengattung immergrüner Laubbaumarten aus der Familie der Hülsenfrüchtler, die in Afrika und Amerika heimisch sind (Pyrolyse, Verweilzeit 3 Stunden). a) BET-Messung mit CO ₂ , b) BET-Messung mit N ₂ (ZIMMERMANN 2010)	14
Abbildung 5: Inkohlungs- oder Van-Krevelen-Diagramm (QUICKER & WEBER 2015) .	15
Abbildung 6: Bildung und potenzielle Freisetzung von Ammoniak, Lachgas und Methan (Pfeillänge steht für die potenziell emittierte Menge), sowie Parameter zur Emissionsregulierung bei unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren von Festmist. (OLTMANN ET AL. 2004)	18
Abbildung 7: Pyrolysekohle.....	24
Abbildung 8: Darstellung eines Messkopfes des BGmess 2.0.....	30
Abbildung 9: Darstellung der täglichen Spurengasrate der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o, 50 und 100 % TM a) Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C) b) Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C) c) Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C) (o = oberflächlich appliziert).....	37
Abbildung 10: Kumulierte Spurengasmengen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem prozentualen Biokohleanteil von 0, 5, 25, 25o, 50 und 100 % TM, . Versuchszeit 14 d, n=4, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der	

homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur.....	39
Abbildung 11: Methankonzentrationen der 3 Versuchsreihen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o und 50 % TM, Versuchszeit 14 d, n=4, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur.....	42
Abbildung 12: Kohlenstoffdioxidkonzentration der 3 Versuchsreihen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o und 50 %, n = 4, Versuchszeit 14 d, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur.....	45
Abbildung 13: Lachgaskonzentration der 3 Versuchsreihen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o und 50 % mit der dazugehörigen Standardabweichung (n=4), Versuchszeit 14 d, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur	48
Abbildung 14: pH-Wert der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische nach Versuchsende (14 d). VR 1 = Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C), VR 2 = Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C), VR 3 = Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C), Darstellung von Mittelwerten und Standardabweichung (n = 4).....	52
Abbildung 15: Nährstoffgehalt der Biokohletypen der Versuchsreihen (VR) 1 (23,5 °C, Pyrolysekohle), 2 (13 °C, Pyrolysekohle), und 3 (23,5 °C, Aktivkohle). H = Wasserstoff, N = Stickstoff, S = Schwefel, C = Kohlenstoff, Darstellung von Mittelwerten und Standardabweichung (n = 4)	53
Abbildung 16: Massenkonzentration der Gärsäuren der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische der Versuchsreihen (VR) 1 (23,5 °C, Pyrolysekohle), 2 (13 °C, Pyrolysekohle), und 3 (23,5 °C, Aktivkohle). Darstellung von Mittelwerten und Standardabweichung (n = 4)	55

Abbildung 17: kumulative innere Oberfläche und kumulatives Porenvolumen von Aktivkohle und Pyrolysekohle. Bestimmung mittels BET-Analyse	56
Abbildung 18: vereinfachte Darstellung der Ergebnisse, 1 = Versuchsreihe 1, 2 = Versuchsreihe 2, 3 = Versuchsreihe 3, ES = Essigsäure, PS = Propionsäure, Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o (25% Biokohle oberflächlich appliziert), 50 %TM, grün = Minimum, rot = Maximum (Mittelwert, n=4).....	61
Abbildung 19: Gesamtoberfläche verschiedener Biomassekarbonisate, sowie Rinderfestmist, Aktivkohle und Pyrolysekohle des Versuches. Guibourtia bezeichnet eine Pflanzengattung immergrüner Laubbaumarten aus der Familie der Hülsenfrüchtler, die in Afrika und Amerika heimisch sind. BET-Messung mit N ₂ . (verändert nach ZIMMERMANN 2010)	65
Abbildung 20: Darstellung der täglichen Spurengasrate der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o, 50 und 100 %TM sowie des Luftdrucks a) Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C) b) Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C) c) Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C) (o = oberflächlich appliziert), Originaldaten	I

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über wichtige anthropogene Treibhausgase (KASANG 2019).....	3
Tabelle 2: Material- und Geräteübersicht	23
Tabelle 3: Inhaltsstoffliche Kennwerte der Ausgangssubstrate.	25
Tabelle 4: Statistische Analysen der Gasausbeuten	40
Tabelle 5: Statistische Analysen der Methan-Emissionen	43
Tabelle 6: Statistische Analysen der Kohlenstoffdioxid-Emissionen.....	46
Tabelle 7: Statistische Analysen der Lachgas-Emissionen.....	49

Tabelle 8: Stoffkennwerte der Substrate zu Versuchsende.....	50
Tabelle 9: Trockenmassevergleich der Biokohle-Rinderfestmist Gemische	57
Tabelle 10: Treibhauspotentiale der Varianten der drei Versuchsreihen.....	58
Tabelle 11: emittierte kumulierte Spurengasmengen (Originalwerte).....	II
Tabelle 12: Spurengas-Konzentrationen (Originalwerte).....	III

Abkürzungsverzeichnis

BK _a	Aktivkohle
BK _b	Auf Gärrest basierende Biokohle
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
GWP	Treibhauspotential (engl.: global warming potential)
H ₂ O	Wasser
HSD	Engl.: honestly significant difference
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
IPCC	Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen (engl.: Intergovernmental Panel on Climate Change)
LVLf	Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung
MW	Mittelwert
N*	Normalität, Konzentrationsmaß der Chemie
N ₂	Distickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid, Lachgas
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO ₃ ⁻	Nitrat
ppm	Teile pro Milliarde (engl.: parts per million)
ppb	Teile pro Billiarde (engl.: parts per billion)
ppt	Teile pro Trilliarde (engl.: parts per trillion)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Porenvolumen

RF	Maß des Strahlungsantriebs (engl. stratospheric adjusted radiative forcing)
RM	Rinderfestmist
SD	Standardabweichung (engl.: standard deviation)
TM	Trockenmasse
UBA	Umweltbundesamt
UNFCCC	UN-Klimarahmenkonvention (engl.: United Nations Framework Convention on Climate Change)
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung
VR	Versuchsreihe

1 Einleitung

1.1 Kontext

Die mit der Verbrennung bzw. Verwendung fossiler Energieträger einhergehende globale Erwärmung und die daraus resultierende Probleme des Klimawandels für die Menschheit beschäftigen schon seit Jahren etliche Forschungsgruppen. Eine effiziente und umweltschonende Nutzung der natürlichen Ressourcen könnte einen großen Beitrag dazu leisten, die negativen Veränderungen der Atmosphäre einzudämmen und somit die Erderwärmung zu verlangsamen.

Kohlendioxid (CO₂), Wasserdampf (H₂O), Methan (CH₄) und Stickstoffoxid (N₂O) sind die wichtigsten klimarelevanten Spurengase.

Diese Spurengase, auch Treibhausgase genannt, absorbieren einen Teil der infraroten Wärmestrahlung der Erde, welche vom Boden, von Wolken und der Atmosphäre selbst abgestrahlt wird. Dadurch gelangen nur etwa 5% der Rückstrahlung direkt von der Erde ins Weltall. Über 90% der Rückstrahlung wird von Gasen und Wolken absorbiert und reflektiert, sodass ein Großteil der absorbierten Strahlung wieder die Erdoberfläche erreicht (GRAEDEL & CRUTZEN 1994). Durch Spurengase kommt es zu einer Erwärmung der Erdoberfläche, des Wassers, der Vegetation und der angrenzenden Luftschichten. Infolge anthropogener Einflüsse, wie beispielsweise der Landwirtschaft, Energieerzeugung und Industrie, wurde dieser Effekt verstärkt. Seit Beginn der Industrialisierung, welche in der Mitte des 19. Jahrhunderts (Jh.) ihren Ursprung nahm, steigen anthropogen verursachte Spurengas-Emissionen drastisch an. Die Verbrennung fossiler Energieträger wie Erdöl, Kohle und Erdgas, als auch Industrieprozesse tragen den größten Anteil dazu bei. Rund 56,6% der weltweiten Gesamtemissionen entfallen auf die Energieversorgung, den Verkehr und die Industrie in Form von CO₂ (IPCC 2007B).

Die Landwirtschaft verursacht nur etwa 13,5% der Gesamtemissionen, jedoch ist sie eine der Hauptverursacher der wesentlich klimaschädlicheren Spurengase Methan und Lachgas. Im Jahr 2016 entfielen auf die Landwirtschaft in Deutschland rund 59% der gesamten Methan-Emissionen und rund 80% der Lachgas-Emissionen (UBA 2018). Diese Entwicklung der Umwelt- und Klimasituation führte zu umweltpolitischen

Veränderungen. Das Kyoto-Protokoll ist ein wichtiges internationales Klimaabkommen, welches im Rahmen der UN-Klimarahmenkonvention (UNFCCC) im Jahr 2005 in Kraft trat. Dort verpflichteten sich die Industrieländer, über den Zeitraum von 2008 bis 2012 die Emissionen drastisch zu reduzieren. Auf der Klimakonferenz von Doha (Katar) wurde beschlossen, das Protokoll bis 2020 zu verlängern (UBA 2013). Die Bundesregierung Deutschlands hat sich außerdem im Jahr 2007 im Rahmen des „Integrierten Energie- und Klimaprogramms“ verpflichtet, die deutschen Treibhausgasemissionen bis 2020 um 40 % gegenüber 1990 zu mindern. Dieses Ziel wird ergänzt durch die im Energiekonzept (siehe Abb. 1) des Jahres 2010 festgesetzten Minderungsziele. So sollen die deutschen Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2030 um mindestens 55 % und bis zum Jahr 2040 um mindestens 70 % gesenkt werden. Außerdem soll Deutschland bis zum Jahr 2050 weitgehende Treibhausneutralität erreichen (UBA 2019A).

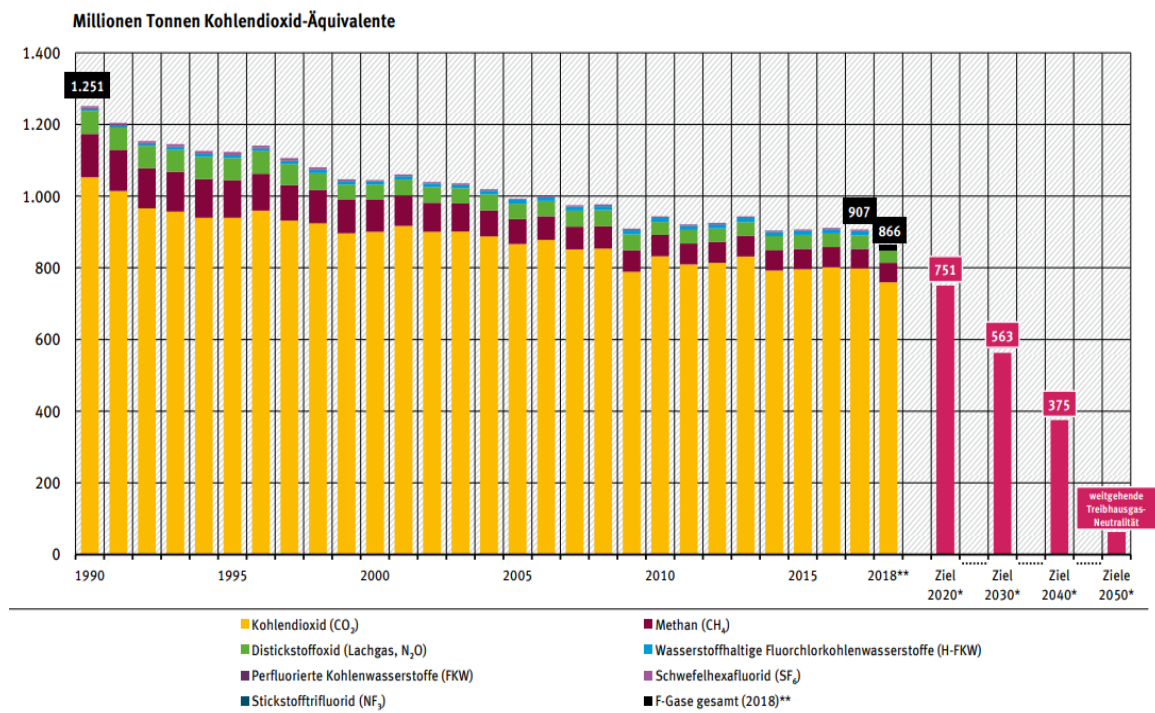


Abbildung 1: Treibhausgas-Emissionen seit 1990 nach Gasen, Emissionen ohne Landnutzung, Landnutzungsänderung und Forstwirtschaft

* Ziele 2020 bis 2050: Energiekonzept der Bundesregierung (2010) ** Schätzung 2018, Emissionen für fluorierte Gase gesamt (UBA 2019)

In der Atmosphäre liegen Treibhausgase in unterschiedlichen Konzentrationen vor (Tab. 1). Um zu bestimmen, wie sich die Energiebilanz des Systems Erde-Atmosphäre

durch eine Konzentrationsänderung eines bestimmten Treibhausgases in der Atmosphäre über einen definierten Zeitraum verändert hat, wird das Maß des Strahlungsantriebs (gemessen in W/m^2) verwendet (IPCC 2019).

Treibhausgase unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit auf den Treibhauseffekt aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Sie besitzen beispielsweise unterschiedliche Verweilzeiten in der Atmosphäre. Kohlenstoffdioxid, Lachgas und Methan gehören zu den langlebigen Treibhausgasen und sorgen daher für einen langfristig erhöhten Strahlungsantrieb (HOBBS 2000). Um den relativen Beitrag eines Treibhausgases zum Treibhauseffekt einordnen zu können, wird das Treibhauspotential (engl.: Global warming potential, greenhouse warming potential, GWP), auch CO₂-Äquivalent genannt, angegeben. Dies entspricht dem potenziellen Strahlungsantrieb über einen definierten Zeitraum (in der Regel (i.d.R.) 100 Jahre), welcher durch eine äquivalente Freisetzung von Kohlendioxid hervorgerufen werden würde (IPCC 2007A).

Tabelle 1: Übersicht über wichtige anthropogene Treibhausgase (KASANG 2019)

Spurengas	vorindustrielle Konzentration	Konzentration 2017	Verweilzeit [a]	Treibhauspotential	RF* [W/m^2]
CO ₂	279 ppm	405 ppm	30-1000	1	+ 2,01
CH ₄	730 ppb	1850 ppb	9,1	25	+ 0,51
N ₂ O	270 ppb	330 ppb	131	298	+ 0,19
FCKW-12	0	504 ppt	100	5200	+ 0,16
O ₃ (troposph.)**	regional unterschiedlich				0,40 (0,20 bis 0,60)

* Maß des Strahlungsantriebs (engl. Stratospheric adjusted Radiative Forcing)

**troposphärisch

Methan besitzt ein 25-mal höheres Treibhausgaspotential als Kohlendioxid und wird vor allem durch die Landwirtschaft emittiert. Die Methan-Emissionen Deutschlands lagen im Jahre 2017 bei 1,02 Mio. Tonnen Methan. Etwa 37% der weltweit emittierten Methan-Emissionen stammen direkt oder indirekt aus der Viehhaltung. Methan entsteht während des Verdauungsvorgangs von Wiederkäuern, sowie bei der Lagerung von Wirtschaftsdüngern und wird spätestens bei deren Ausbringung freigesetzt. Milchkühe sind dabei die bedeutendsten Emittenten (UBA 2018).

Lachgas ist ein sehr treibhauswirksames Spurengas, welches 298-mal so wirksam ist wie Kohlenstoffdioxid. Eine bedeutende Quelle des Lachgases und seiner Vorläufersubstanzen Stickoxid und Stickstoff, ist Wirtschaftsdünger aus der Einstreuhaltung (UBA 2018).

Kohlendioxid ist ein Treibhausgas, dessen durchschnittliche Verweildauer in der Atmosphäre 120 Jahre beträgt. Dieses Gas entsteht vor allem bei der Verbrennung fossiler Energieträger, wie Kohle, Erdöl und Erdgas und macht einen Großteil des anthropogen verstärkten Treibhauseffektes aus (UBA 2018).

Da die Treibhausgasemissionen aus der Tierhaltung, insbesondere aus der Einstreuhaltung, so hoch sind, müssen Maßnahmen zur Minderung der Emissionen ergriffen werden. Eine mögliche Option zur Reduktion von Emissionen in der Tierhaltung könnte der Einsatz von Biokohle als Additiv zur Stalleinstreu sein.

Biokohle ist ein kohlenstoffreiches Produkt aus Biomasse und wird als mögliche Klimaschutzoption diskutiert. Diese erneuerbare Ressource ist vielfältig einsetzbar und u. a. in der Lage, der Atmosphäre langfristig Kohlenstoffdioxid zu entziehen, die Bodenfruchtbarkeit zu erhöhen (TEICHMANN 2014), die Methanausbeute bei der Biogaserzeugung zu steigern (RÖDGER ET AL. 2014) und Gerüche zu minimieren (WARLO ET AL. 2015). Sie wirkt sich positiv auf die Tiergesundheit aus (GERLACH 2012, SCHMIDT ET AL. 2016) und kann als Futtermittel, Siliermittel, Zusatz zur Einstreu, zur Güllebehandlung und als Kompostzusatz verwendet werden (QUICKER & WEBER 2016).

Biokohle wird aus organischen Stoffen durch Pyrolyse oder hydrothermale Karbonisierung hergestellt. Bei der Pyrolyse wird trockene Biomasse durch Erhitzen unter Sauerstoffmangel zu Biokohle verkohlt (BAUMGARTEN 2017), während bei der hydrothermalen Karbonisierung Biomasse in wässriger Suspension unter Druck erhitzt und in Biokohle überführt wird (KOPINKE 2018). Die stoffliche Zusammensetzung sowie die physikalischen Eigenschaften der Biokohle variieren stark in Abhängigkeit der zur Produktion verwendeten Inputmaterialien und Prozessparameter. Gegenüber der konventionellen, biologischen Behandlung weist die Karbonisierung der Biomasse eine Reihe von Besonderheiten auf. Zu diesen zählen die intensive Stabilisierung des Kohlenstoffs, die relativ kurze Dauer der Karbonisierungsprozesse und die Zerstörung

pathogener Erreger und potenzieller organischer Schadstoffe durch die hohen Prozesstemperaturen. Auch der wirtschaftlichere Transport der Biokohle durch die starke Massereduktion der ursprünglichen Biomasse, stellt einen weiteren Vorteil dar. Dies bietet insbesondere auch neue Optionen für das Biomassemanagement zur Herstellung organischer Dünger aus holzartigen Reststoffen, Festmist, Gülle und Gärresten (UBA 2016).

Kohlenstoff spielt eine zentrale Rolle für die Entwicklung des Weltklimas. Dieses unterliegt natürlichen Schwankungen, die von Stoffkreisläufen beeinflusst werden (RAVEN ET AL. 2006). Durch den starken Eingriff des Menschen in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf wird das Gleichgewicht des Kreislaufes gestört. Deshalb gilt es, Kohlenstoffkreisläufe zu schließen und Emissionen zu mindern.

Um Stoffkreisläufe in tierhaltenden Betrieben nahezu zu schließen, müssten Reststoffe so effizient wie möglich und vor Ort genutzt werden. In Abb. 2 ist ein Stoffkreislauf dargestellt, der zeigt, wie eine nachhaltige Reststoffnutzung in einem tierhaltenden Betrieb erfolgen könnte. Hier werden den Tieren Futtermittel bereitgestellt und Einstreu (z. B. Stroh) in den Stall eingebracht. Festmist und Gülle stellen Reststoffe dar, welche für die Biogasproduktion des Betriebes genutzt werden. Als Reststoff des Biogasprozesses fallen Gärreste an, die als Düngemittel, aber auch zur Biokohleproduktion dienen können. Die entstandene Biokohle kann als Additiv zur Einstreu in den Stall eingebracht werden, was den Stoffkreislauf des Betriebes folglich schließt.

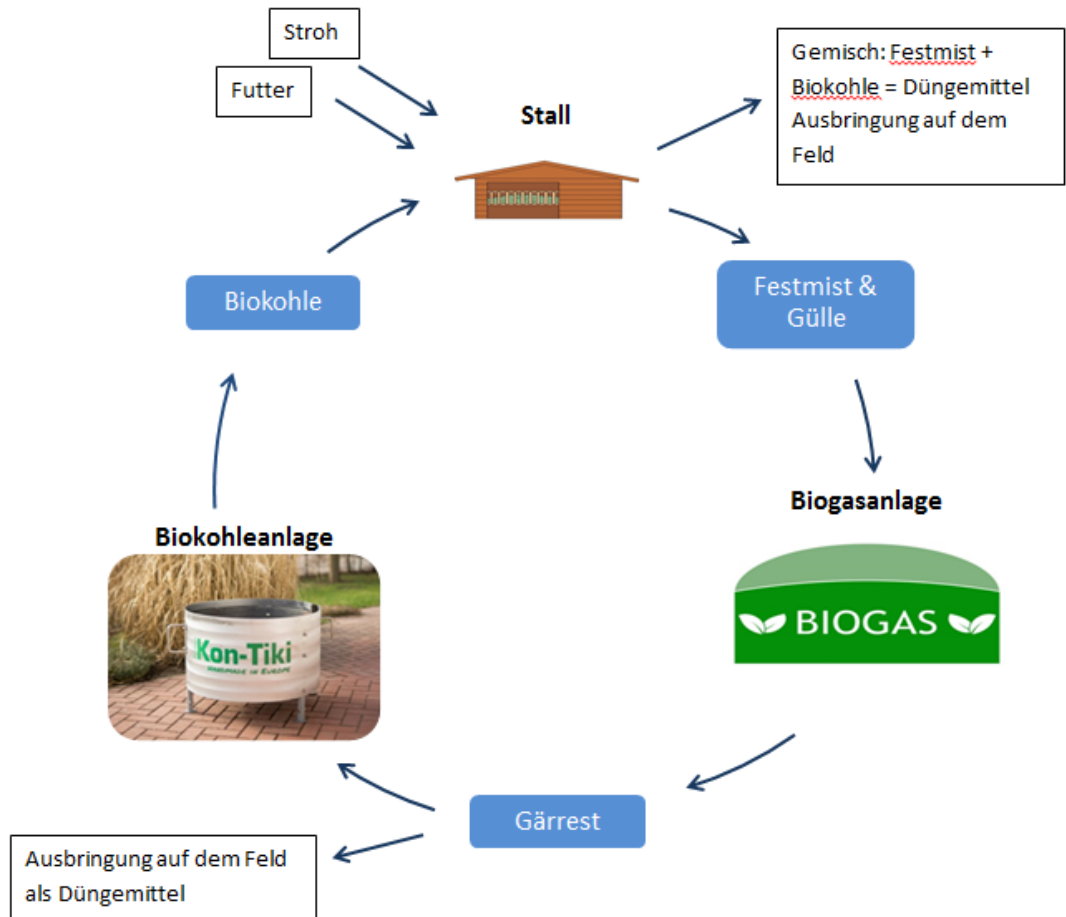


Abbildung 2: Stoffkreislaufmodell eines landwirtschaftlichen Betriebes mit integrierter Biogas- und Biokohleanlage

Dieses Verfahren birgt hohe Potentiale zur nachhaltigen Gestaltung landwirtschaftlicher Betriebe und könnte einen Beitrag zum Klimaschutz leisten. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die Einbringung von gärrestbasierter Pyrolysekohle als Additiv zur Einstreu gelegt. Im Speziellen wird das Gasbildungsverhalten von einem Rinderfestmist-Biokohle-Gemisch unter anaeroben Bedingungen untersucht und interpretiert.

1.2 Stand des Wissens

1.2.1 Treibhausgasemissionen

Der Gärprozess

Der Abbau von biogenem Material durch Mikroorganismen in Abwesenheit von Sauerstoff, d.h. unter anaeroben Bedingungen, wird Vergärung genannt (UMWELTDATENBANK 2019).

Die Festmistvergärung erfolgt in vier Stufen:

- Verflüssigungsphase (Hydrolyse)
- Versäuerungsphase (Acidogenese)
- Essigsäurephase (Acetogenese)
- Methanbildungsphase (Methanogenese)

In den dabei stattfindenden Fermentationsprozessen bauen verschiedene Bakterien und Archaeen organische Substanz ab, wobei u.a. Biogas entsteht.

In der ersten Stufe, der Hydrolyse, werden langkettige organische Verbindungen (z. B. Proteine, Fette, Kohlenhydrate) in einfache organische Verbindungen (z. B. Fettsäuren, Zucker, Aminosäuren) zerlegt. Dazu sondern Bakterien Exoenzyme ab. Feste Substanzen gehen durch die Abspaltung von Wasser in Lösung über (FNR 2016).

In der zweiten Stufe, der Acidogenese, werden die Produkte der Hydrolyse durch säurebildende Bakterien zu organischen Säuren (z. B. Essig-, Propion- und Buttersäure) abgebaut. Außerdem entstehen Acetat, Wasserstoff und Kohlendioxid. Diese dienen den methanogenen Bakterien als Substrat. Der Anteil an Acetat ist von der Konzentration an elementarem Wasserstoff abhängig. Je niedriger der Wasserstoffpartialdruck ist, desto höher ist der Anteil an entstehendem Acetat. Der optimale pH-Wert für die hydrolysierenden Bakterien der 1. Stufe und für die säurebildenden Bakterien der 2. Stufe des Gärprozesses liegt bei 5,2 bis 6,3 (FNR 2016).

In der vorletzten Phase, der Acetogenese, werden organische Säuren und Alkohole von acetogenen Bakterien zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid abgebaut, welches

ebenfalls als Substrat für methanogene Mikroorganismen dient. Der Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks hemmt den Stoffwechsel der acetogenen Bakterien. Die Mikroorganismen der hydrogenotrophen Methanogenese sind auf die Funktionalität dieser Bakterien angewiesen, da sie Wasserstoff bei der Methanproduktion umsetzen und so für optimale Bedingungen für die acetogenen Bakterien sorgen. Die Organismen der beiden Abbaustufen leben in einer mutualistischen Symbiose, d.h. sie leben zusammen zu beiderseitigem Nutzen.

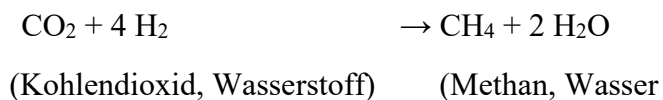
In der letzten Phase, der Methanogenese, werden die Produkte der vorangegangenen Phasen, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Essigsäure durch methanogene Mikroorganismen (Archaea) zu Methan umgesetzt. Die acetogenen und methanogenen Mikroorganismen benötigen einen pH-Wert im neutralen Bereich zwischen 6,5 und 8 (FNR 2016).

Methanbildung

Die Methanbildung (Tab. 2) erfolgt unter anaeroben Bedingungen und bei einem Redoxpotential von weniger als -300 mV. Menge und Abbaubarkeit der organischen Substanz, Temperatur, pH-Wert, C/N-Verhältnis und Wassergehalt des Substrates haben einen bedeutenden Einfluss auf die Methanbildung. (HARTUNG & MONTENY 2000, AMON 1999, HÜTHER 1999). Eine Hemmung der Methanproduktion kann durch Hemmstoffe (z. B. Ammoniak) und durch toxisch wirkende Stoffe (z. B. Schwefelwasserstoff) erfolgen (FNR 2016).

Summgleichungen der wichtigsten Reaktionswege der Methanogenese (SCHIEDER ET AL. 2010):

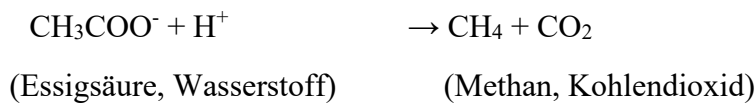
- Wasserstoff verwertend (hydrogenotroph)



(1)

➤ Essigsäure spaltend (acetoklastisch):

(2)



Lachgasbildung

Lachgas stellt ein sekundäres Reaktionsprodukt dar, wobei die Einzelheiten des Prozesses, sowie die Prozessbedingungen der Lachgasproduktion noch sehr wenig verstanden sind (AMBUS 1998; FIRESTONE & DAVIDSON 1989).

Die Prozesse der Lachgasbildung sind die Nitrifikation, Denitrifikation und die Nitrit-Ammonifikation. Die Nitrifikation ist ein aerober Prozess indem Ammoniak bzw. Ammoniumionen zu Nitrat oxidiert werden. Die Denitrifikation verläuft unter anaeroben Bedingungen, d. h. unter der Beteiligung von fakultativ anaeroben Bakterien. Dort wird Nitrat zu Nitrit, und im weiteren Verlauf zu Stickstoffmonoxid und Lachgas reduziert, wobei am Ende molekularer Stickstoff entsteht. Abb. 3 veranschaulicht die Nitrifikation und Denitrifikation mit den daran beteiligten Enzymen. Die Chemodenitrifikation ist eine abiotische chemische Reaktion, bei der Stickstoffmonoxid, Lachgas und molekularer Stickstoff gebildet werden. Es kommt zur chemischen Zersetzung von Hydroxylamin und Nitrit und zur abiotischen Zersetzung von Ammoniumnitrat in Gegenwart von Licht, Feuchtigkeit und reagierenden Oberflächen (RUBASINGHEGE ET AL. 2011).

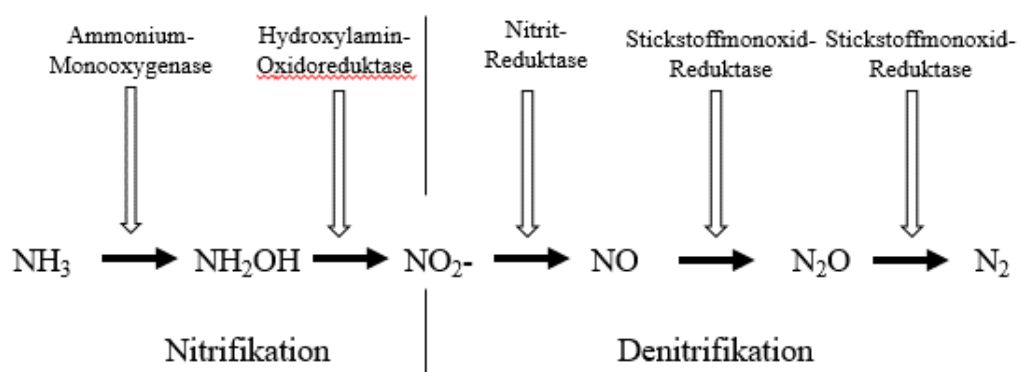


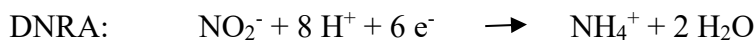
Abbildung 3: Nitrifizierende Denitrifikation, hypothetischer Pfad und mögliche Enzyme (verändert nach POTH UND FOCHT 1985; HOOPER 1968) aus (WRAGE ET AL 2001)

Die Denitrifikation wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Anwesenheit von denitrifizierenden Bakterien
- Anwesenheit von Sauerstoff
- Anwesenheit von Nitrit/Nitrat
- einfach oxidierbare organische Substanz (Kohlenstoff-Quelle für Bakterien)
(FIRESTONE & DAVIDSON 1989, HARTUNG & MONTENY 2000)

Bei der Nitrit-Ammonifikation oder auch dissimilatorischen Nitritreduktion zu Ammonium (DNRA)

(3)



wird Nitrit dissimilatorisch unter strikt anaeroben Bedingungen zu Ammonium reduziert (SIMON 2002). Dabei wird Nitrit in eine biologisch besser verfügbare, weniger bewegliche Form überführt (SELZER 2016).

Bevor Lachgas gebildet wird, muss eine Harnstoffspaltung stattfinden. Dies geschieht direkt im Urin der Tiere oder indirekt durch die Umwandlung von Harnsäure zu Harnstoff, und stellt damit eine Ammonifizierung von Harnstoff dar. Das entstandene Ammonium wird von nitrifizierenden Bakterien umgebaut. Unter optimalen Bedingungen für eine Nitrifizierung wird kein Lachgas als Zwischenprodukt gebildet, sondern nur unter Bedingungen mit geringer Sauerstoffverfügbarkeit, als Folge der Reduktion oxidierter N-Verbindungen (SIBBESON ET AL. 1993). Die Lachgasbildung wird außerdem durch die chemische Umformung von Ammonium zu Nitrit und Nitrat gefördert, was wiederum durch hohe Ammoniakkonzentrationen und geringe C/N-Verhältnisse beeinflusst wird.

Außerdem können einige Pilzspezies Lachgas und molekularen Stickstoff in der Codenitrifikation produzieren, wobei ein N-Atom vom Nitrat mit einem N-Atom von einer cometabolisierten Komponente kombiniert wird. (OK ET AL. 2016)

Die Denitrifikationsrate ist von der Sauerstoffdiffusion, der Bodenfeuchtigkeit (> 60-90 % PV), der Temperatur, dem pH-Wert und der Substratverfügbarkeit (vor allem (v.a.) Kohlenstoff und Nitrit) abhängig. Ein pH-Wert von 7-8 wirkt begünstigend. Toxische Komponenten der Biokohle können die Aktivität der nitrifizierenden Bakterien

hemmen und somit die Lachgas-Emissionen reduzieren. Ein höherer pH-Wert kann den letzten Schritt der Denitrifikation unterstützen, somit wird molekularer Stickstoff stärker produziert als Lachgas. Die Adsorption von Nitrit von der Biokohle kann die Substratverfügbarkeit für denitrifizierende Mikroorganismen reduzieren, sodass weniger Lachgas emittiert wird (OK ET AL. 2016).

Biokohle fungiert als Reduktionsmittel aber auch als Elektronen-Shuttle, in dem sie die Übertragung von Elektronen für Mikroorganismen durch ihre Funktion als elektrische Leitung erleichtert (CAYUELA ET AL. 2013).

Kohlendioxidbildung

Kohlendioxid wird unter anderem (u.a.) unter aeroben Bedingungen bei der Atmung von Lebewesen in die Atmosphäre abgegeben. Unter anaeroben Bedingungen wird Kohlendioxid bei der Vergärung von Biomasse gebildet, v.a. in der Acidogenese, Acetogenese und der Methanogenese.

1.2.2 Pyrolysekohleherstellung

Unter Pyrolyse wird die thermische Spaltung chemischer Verbindungen in Abwesenheit von Sauerstoff bzw. unter Sauerstoffmangel verstanden. Dieses Herstellungsverfahren ist seit Jahrtausenden bekannt und wurde bisher insbesondere für die Produktion von Holzkohle in Meilern verwendet. Holzkohle ist für eine große Anzahl von Menschen in Entwicklungsländern die dominierende Energiequelle. Durch die Herstellung von Biokohlen ist die Holzkohleherstellung auch in unseren Breiten von stärkerem Interesse. Der Vorgang der thermischen Zersetzung tritt auch in anderen Prozessen wie der Verbrennung oder der Vergasung auf. Daher sollte zwischen der Pyrolyse als technisch relevanter Prozess und der Pyrolyse als Teilschritt der thermochemischen Konversionsreaktion unterschieden werden (UBA 2016).

Die Pyrolyse wird technisch gesehen in weitgehend geschlossenen Behältern durchgeführt. Das Substrat (Biomasse) wird entweder als ruhende Schüttung vorgelegt und anschließend erhitzt, oder es wird kontinuierlich eingetragen bzw. durch den Reaktor gefördert. Es entstehen Gase wie CO₂, H₂, CO, H₂O, organische Verbindungen und ein

fester kohlenstoffreicher Rückstand z.B. Holzkohle. Die Eigenschaften der entstandenen Biokohle hängen vom eingesetzten Material, von der Aufheizgeschwindigkeit, der maximal erreichten Temperatur, der Verweildauer im System und von der Art der umgebenden Gas-/Dampfatosphäre ab. Ohne Anwesenheit von Sauerstoff wird eine Pyrolyse endotherm, also durch Wärmezufuhr von außen betrieben. Wird unter Sauerstoffmangel gearbeitet, werden die Temperaturen durch eine Teiloxidation vom Ausgangsmaterial erzeugt und somit autotherm betrieben. Um möglichst wenige Rückstände organischer Dämpfe zu erzeugen, sollte der Reaktionsraum leicht von Gas durchströmt werden. Biokohlen können zusätzlich mit Dampf behandelt werden, um ihre Eigenschaften dem Bedarf anzupassen, allerdings ist dieses Verfahren noch nicht sehr ausgereift (UBA 2016).

In dem in dieser Arbeit durchgeführten Versuch wurden eine gärrestbasierte Pyrolysekohle und eine Aktivkohle als Referenzmaterial verwendet, welche im Folgenden vereinfacht Biokohle und Aktivkohle genannt werden.

Aktivkohlen sind chemisch oder physikalisch aktivierte Kohlenstoffträger, welche eine große innere Oberfläche aufweisen. Sie besitzen adsorptive Eigenschaften und werden daher in unterschiedlichen wissenschaftlichen Gebieten eingesetzt, wie beispielsweise in der Medizin, zur Wasseraufbereitung oder der Rauchgasreinigung. Die Aktivierung der Aktivkohle dient der Erweiterung und Vergrößerung der Porenstruktur und somit auch der inneren Oberfläche (QUICKER & WEBER 2016). Die innere Oberfläche der Aktivkohle ist wesentlich größer, im Vergleich zur inneren Oberfläche von nichtaktivierter Pyrolysekohle.

1.2.3 Wirkung von Biokohle auf Treibhausgasemissionen

Biokohle verändert die physikalischen, chemischen und mikrobiologischen Eigenschaften organischer Substanzen. Die Applikation von Biokohle auf landwirtschaftlich genutzten Böden kann sich positiv auf verschiedene Bodenparameter auswirken. Beispielsweise kann die Nährstoffauswaschung reduziert werden, Bodeneigenschaften und Pflanzenproduktion können verbessert werden, Treibhausgasemissionen können reduziert werden, es kommt zu einer verbesserten

Bioverfügbarkeit von Pflanzennährstoffen und die Sanierung kontaminierter Böden ist mit Hilfe von Biokohle möglich (OK ET AL. 2016).

RONDON ET AL. (2005) konnten in ihrem Versuch zeigen, dass eine Reduktion von Lachgas und Methan nach Biokohleapplikation auf Soja-Grass kultivierten Böden möglich ist. Der Einfluss der Biokohleapplikation (9 t/ha) auf einem landwirtschaftlichen Boden auf die Lachgas-, Kohlendioxid- und Methangas-Emissionen wurden in Südfinnland untersucht (KARHU ET AL. 2011). In dem Versuch konnte eine Minderung der Methan-Emissionen verzeichnet werden, jedoch keine Unterschiede in den Kohlendioxid- und Lachgas-Emissionen. LIU ET AL. (2012) untersuchten Lachgas-Emissionen von Reisfeldern nach Biokohleapplikation (0 t/ha, 20 t/ha und 40 t/ha) in Südchina, und konnten eine Reduktion der Lachgas-Emissionen feststellen. In einem Inkubationsexperiment untersuchten MUKOME ET AL. (2013) die Auswirkungen von Walnussschalen- und Weichholzkohle auf die Kohlendioxid- und Lachgas-Emissionen eines fruchtbaren, landwirtschaftlichen Bodens, auf dem verschiedene Arten von organischem und synthetischem Dünger appliziert wurden. Die Netto-CO₂-Emissionen in dem Versuch waren bei Biokohle- und Kompostmischungen geringer, jedoch konnte kein signifikanter Effekt auf die Lachgas-Emissionen festgestellt werden.

Es wurden viele Studien zum Thema Biokohleapplikation und Gasemissionen durchgeführt, jedoch weisen diese unterschiedliche und teilweise gegensätzliche Ergebnisse auf. So gibt es zwei Publikationen über Langzeitversuche (≥ 1 Jahr) in einem Weinberg (VERHOEVEN & SIX 2014) und im Grünland (ANGST ET AL. 2014), welche unter ähnlichen klimatischen Bedingungen und unter Verwendung der gleichen Biokohle (aus Kiefernholzspänen) durchgeführt wurden. Diese führten jedoch zu variierenden Lachgas-Emissionen. Die Ursachen dafür sind weitestgehend ungeklärt. Die Gründe für die extrem variierenden Ergebnisse der Treibhausgasmessungen können sehr vielseitig sein, da die Biokohleapplikation und deren Wirkung auf die Treibhausgasemissionen von verschiedenen Faktoren abhängen. Beispielsweise sind die physikochemischen Eigenschaften der Biokohle (Partikel- und Porengrößenverteilung, Zusammensetzung) von den Pyrolysebedingungen und der Substratzusammensetzung abhängig. Der pyrolytische Karbonisierungsprozess verändert die Porenstruktur und beeinflusst dadurch die innere Oberfläche des behandelten Substrates. Die flüchtigen Bestandteile der

Biomasse werden bei der Entgasung aus den röhrenartigen Zellen ausgetrieben, sodass lediglich die Zellwände verbleiben. So kommt es zu einer enormen Vergrößerung der inneren Oberflächen (Abb. 4). Dadurch werden Biomassekarbonisate auch als Adsorbentien in der Rauchgasreinigung und der Tierhaltung, sowie als Langzeitdünger oder für medizinische Zwecke genutzt (QUICKER & WEBER 2016).

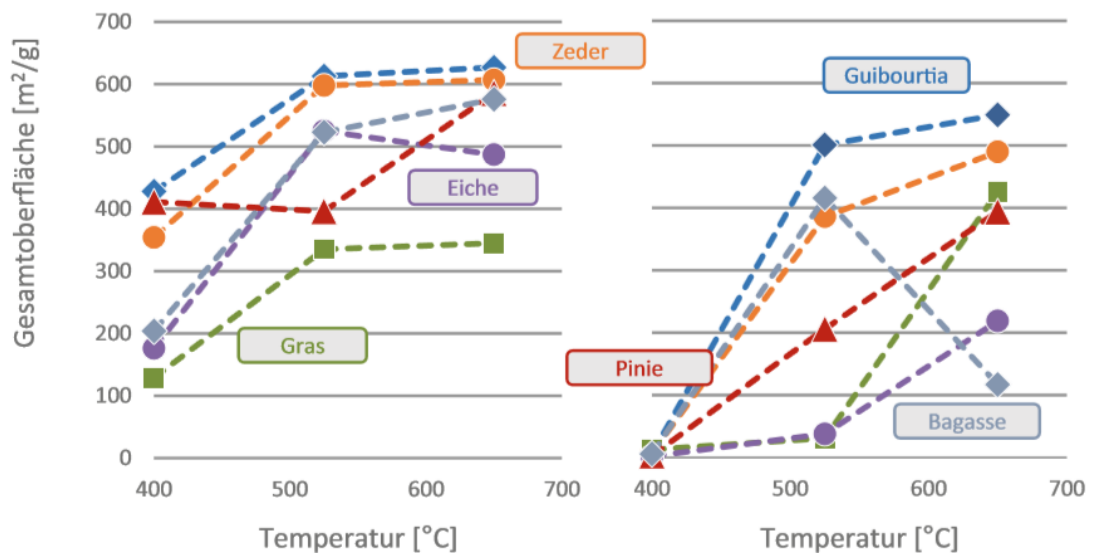


Abbildung 4: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtoberfläche verschiedener Biomassekarbonisate. Guibourtia bezeichnet eine Pflanzengattung immergrüner Laubbaumarten aus der Familie der Hülsenfrüchtler, die in Afrika und Amerika heimisch sind (Pyrolyse, Verweilzeit 3 Stunden). a) BET-Messung mit CO₂, b) BET-Messung mit N₂ (ZIMMERMANN 2010)

Ein Inkohlungsdiagramm (auch Van-Krevelen-Diagramm) (Abb. 5) ermöglicht einen guten Überblick über die Beschaffenheit eines Biomassekarbonisates. Dieses wird vor allem, neben Feuchte- und Aschegehalt, durch die Massenanteile von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff charakterisiert. Das Diagramm veranschaulicht die bei der Karbonisierung stattfindenden Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung.

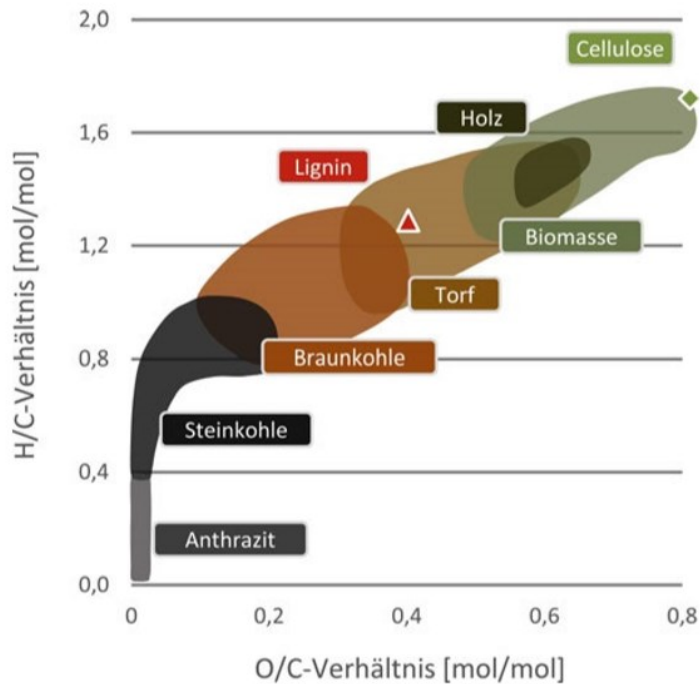


Abbildung 5: Inkohlungs- oder Van-Krevelen-Diagramm (QUICKER & WEBER 2015)

Diese bestimmt wiederum die Art des Einsatzes der Biokohle sowie das Verhalten und den Verbleib der Biokohle in der Umwelt. Beispielsweise weist Biokohle, welche aus lignocellulosehaltigen Rohstoffen hergestellt wurde, einen hohen Kohlenstoffgehalt auf. Biokohle aus nährstoffreichen Rohstoffen wie Hühnerkot, weist Eigenschaften auf, die vergleichbar mit Düngermitteln sind. Darüber hinaus ist sie besser geeignet für die Instandsetzung degradiertes Böden (CANTRELL ET AL. 2012, OK ET AL. 2016). NELISSEN ET AL. (2014) nutzte Weiden-, Mais-, Kiefern- und Holzmischungen als Substrat um sieben verschiedene Biokohlen zu produzieren, welche bei 450 °C- 650 °C pyrolysiert wurden und auf einer Parabraunerde mit 20 t/ha aufgebracht wurden. Die kumulativen N₂O-Emissionen verringerten sich um 52 %-84 %. Biokohlen die bei höheren Pyrolysetemperaturen produziert wurden, verursachten stärkere Emissionsreduktionen. CAYUELA ET AL. (2014) fand heraus, dass es eine positive Beziehung zwischen C/N-Verhältnis des Substrates und der Reduktion von N₂O gibt. Es wurde vermutet, dass N₂O-Emissionen verringert werden können, wenn das C/N-Verhältnis ≥ 30 liegt, sodass die Biokohle eine Immobilisation von Kohlenstoff und Stickstoff verursachen kann und so die Emissionen reduziert. Einige Studien zeigen, dass hohe Biokohleapplikationsraten einen relativ schnelleren und höheren Effekt auf bodenphysikalische Eigenschaften, wie

Durchlüftung und Makroporosität haben, als niedrige Biokohleapplikationsraten (BRUUN ET AL. 2011, UZOMA ET AL. 2011, MUKHERJEE AND LAL 2013).

Über die Auswirkungen von Biokohle auf das Emissionsvermögen von Milchviehfestmist ist jedoch wenig bekannt.

Laut SCHMIDT ET AL. (2016) verbessert der Einsatz von Pflanzenkohle in der Fütterung das Stallklima, verringert Klimagasemissionen (vor allem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Methan) und reduziert die Bildung und Ausbreitung von Krankheitserregern. Zugleich wird die Pflanzenkohle mit Nährstoffen angereichert, mit nützlichen Mikroorganismen wie Laktobazillen besiedelt und die reaktiven Eigenschaften der Kohle werden durch die Anreicherung mit funktionellen Gruppen auf den verzweigten Oberflächen der Pflanzenkohle erhöht. Neben der Verbesserung der Tiergesundheit und des Tierwohls kann der Stall so zugleich zur Produktionsstätte von Terra Preta ähnlichen Substraten genutzt werden, da der so entstandene Mist einen wertvollen organischen Dünger darstellt. Terra Preta bezeichnet eine Bodenkultur, die auf Böden des Amazonasgebietes zurückgeht. Sie ist wegen ihres hohen Humus- und Pflanzenkohlegehaltes schwarzgefärbt und weist eine hohe Bodenfruchtbarkeit auf (GLASER & BIRK 2012).

Aufgrund der positiven Eigenschaften der Pflanzenkohle, scheint auch der Einsatz von Pflanzenkohle als Zusatz zur Einstreu sinnvoll. Durch die Beladung der Pflanzenkohle mit flüssigen organischen Nährstoffen der Exkreme wird die porenreiche Pflanzenkohle mit einer organischen Schicht überzogen, welche die Wasserspeicherfähigkeit und die Nährstoffaustauschkapazität erhöht (CONTE ET AL. 2013, SCHMIDT ET AL. 2015, KAMMANN ET AL. 2015).

„Die Verwendung von Biokohlen als Stalleinstreu erfordert jedoch weitere Forschungsarbeiten zur Klärung der Wirkungsweise der Biokohlen, der Qualitätsanforderungen und entsprechenden Herstellungsmodifikationen und Dosierungen“ (UBA 2016). Beispielsweise ist die Herstellung von Biokohlen und die anschließende Verwendung der Kohle als Dünger aktuell noch unrentabel und wäre deshalb nur mithilfe von staatlichen Subventionierungen möglich (UBA 2016). Die

agroökonomischen Vorteile sind bisher sehr begrenzt, denn Feldversuchsergebnisse liefern Modelle mit relativ hohen Biokohle-Kosten (DICKINSON ET AL. 2014).

In dem Experiment von HOMAGAIN ET AL. 2016 wurde festgestellt, dass die Rentabilität des auf Biokohle basierten Bioenergiesystems direkt von den Kosten der Pyrolyse, der Rohstoffverarbeitung, der Lagerung vor Ort und der gesamten Kohlenstoffreduktion abhängen.

1.2.4 Emissionen aus der Festmistlagerung

Eine Verdichtung und Abdeckung von Mistlagern hat das Potenzial, die Ammoniak- und Lachgas-Emissionen zu reduzieren, wenn der Mist einen relativ hohen Ammonium-N-Gehalt aufweist (CHADWICK 2005).

Stickstoff, der von Nutztieren ausgeschieden wird, geht zum großen Teil als gasförmige Emissionen in Form von Ammoniak, Lachgas und Methan verloren (Abb. 6). WEBB ET AL. (2011) fanden heraus, dass Stallsysteme mit tiefer Einstreu mehr Ammoniak und auch Lachgas emittieren als Ställe mit Anbinderhaltung. Gründe dafür liegen vermutlich in der kleineren emittierenden Fläche in der Anbinderhaltung.

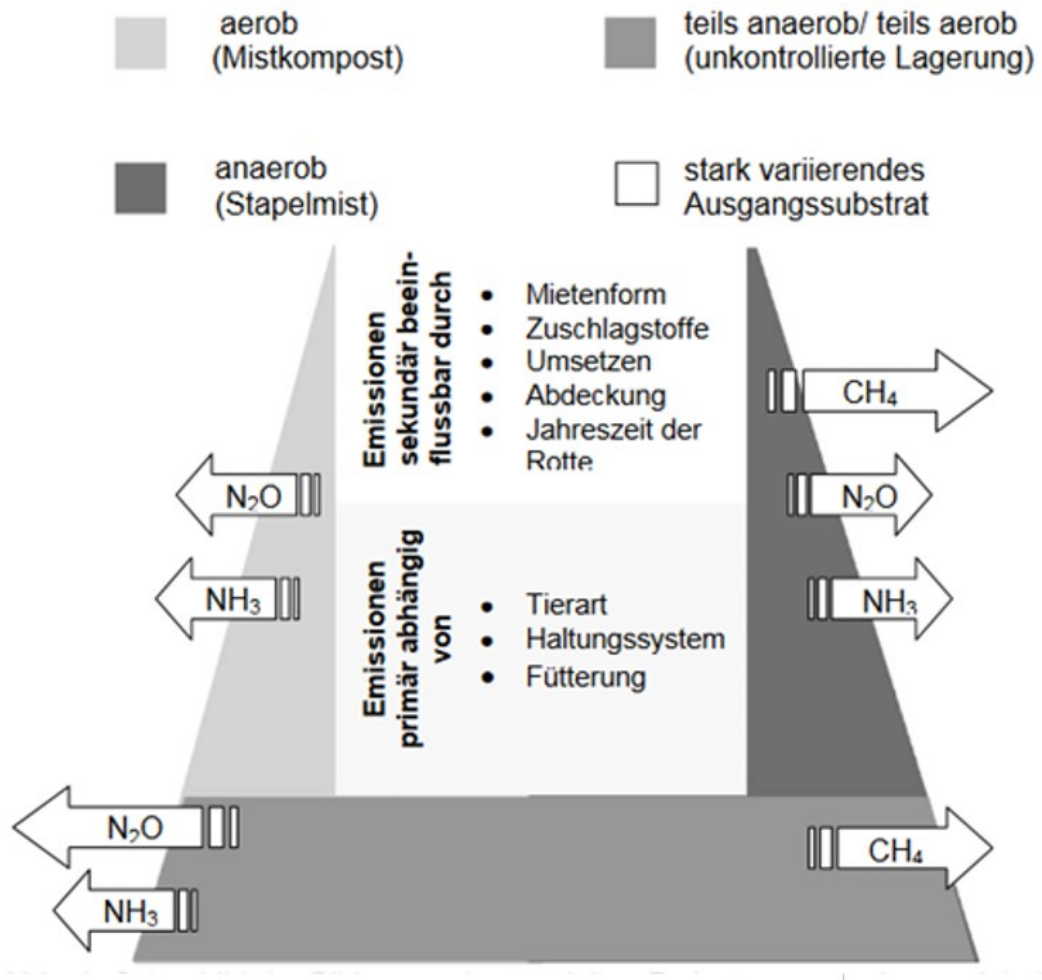


Abbildung 6: Bildung und potenzielle Freisetzung von Ammoniak, Lachgas und Methan (Pfeillänge steht für die potenziell emittierte Menge), sowie Parameter zur Emissionsregulierung bei unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren von Festmist. (OLTMANN ET AL. 2004)

AMON ET AL. (2001) fanden heraus, dass die Emissionen von anaerob gestapletem Mist im Vergleich zu kompostiertem Mist (mit regelmäßigem Wenden) von Ammoniak geringer, von Lachgas und Methan höher sind. „Methan entsteht unter warmen anaeroben Bedingungen, wenn abbaubares C verfügbar ist.“ Die gemessenen Methan-Emissionen lagen zwischen 4,96 (Sommer) und 24,21 (Winter) bei kompostiertem Stallmist und zwischen 47,84 (Sommer) und 18,41 (Winter) für anaerob gestapelten Stallmist, gemessen in kg $\text{CO}_2\text{-eq./t}$ Frischmasse (FM). Die Lachgas-Emissionen, ebenfalls gemessen in kg $\text{CO}_2\text{-eq./t}$ FM, lagen bei kompostiertem Stallmist zwischen 8,87 (Sommer) und 12,27 (Winter) und bei anaerob gestapeltem Stallmist zwischen 13,65 (Sommer) und 20,64 (Winter), bei einer Lagerungsdauer von 80 Tagen.

1.3 Problem- und Zielstellung

Die Spurengasbildung in Stallanlagen stellt ein sehr komplexes System dar, was u.a. durch die Aktionen der Tiere, Luftwechselraten und Temperaturschwankungen beeinflusst wird. Da in diesem Versuch Rinderfestmist aus einem Tiefstreustall untersucht wird, der häufig Tage bis Wochen im Stall lagert und anaerobe Zonen bildet, ähnlich wie bei Stapelmist (Abb. 6), wird im Folgenden der Fokus auf anaerobe Prozesse der Spurengasbildung gelegt.

In dieser Arbeit werden Spurengas-Emissionen, im speziellen Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) und Lachgas (N_2O) aus der anaeroben Rinderfestmistlagerung unter Laborbedingungen gemessen und analysiert, wobei Biokohle in unterschiedlich hohen Konzentrationen zugefügt wird. Auf Grundlage dieser Analysen wird das Potential der Biokohleanwendung zur Minderung der Spurengas-Emissionen in der Milchkuhhaltung untersucht. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss von Biokohle auf die stofflichen Eigenschaften des Rinderfestmistes analysiert und interpretiert.

Ziel dieser Arbeit ist eine Bewertung der Klimawirkung der Anwendung von Biokohle als Zusatz zur Einstreu.

Hypothesen:

1. Biokohle erhöht den pH-Werte des Rinderfestmistes
2. Biokohle absorbiert Wasser und Nährstoffe, wodurch die mikrobielle Aktivität verringert wird.
3. Biokohle als Additiv zu Stalleinstreu verringert Methan-, Kohlendioxid- und Lachgas-Emissionen.

Klimaschutz und Ressourcenschonung stellen ein wichtiges Thema für die Menschheit dar. Da die Herstellung und Verwendung von Biokohle ein hohes Potential birgt, um den Klimawandel entgegen zu wirken, ist die Erforschung dieses Themenfeldes von hoher Bedeutung.

Über die Auswirkungen von gärrestebasierter Biokohle auf Emissionen von Stallmist ist jedoch wenig bekannt.

2 Material und Methoden

Der Versuch wurde im Frühjahr 2019 am Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e. V. (ATB) in Potsdam Bornim im Labormaßstab durchgeführt.

2.1 Aufbau der Versuchsanordnung

Abb. 7 zeigt ein Experimentalschema zur Messung von Emissionen des Rinderfestmistes unter anaeroben Bedingungen bei Zugabe von Biokohle.

Das Ausgangssubstrat Rinderfestmist wurde am 06.03.2019 aus einem Tretmiststall der Agrargenossenschaft Tauche mit einer Misthöhe von 1-1,20 m und einer Liegezeit im Stall von drei Wochen mit Hilfe eines Radladers entnommen und vermischt. Die Probenahme erfolgte unter Berücksichtigung der „Hinweise zur Probenahme von Boden, Pflanzen und Düngemitteln“ (LVL 2009). Anschließend wurde der Rinderfestmist, welcher aus der Milchkuhhaltung stammt, bei 4 °C in einer Kühlzelle etwa 7-30 Tage in einem Kunststoff-Fass aus Hart-Polyethylen gelagert (Schritt I. Abb. 7). Es wurden vor Versuchsstart Proben entnommen, um Laboruntersuchungen durchzuführen. Etwa 10 h vor Start des Laborexperimentes wurde die benötigte Menge an Rinderfestmist für den Versuchsansatz entnommen und separat in einem Inkubator, der Versuchstemperatur entsprechend, vortemperierte. Dies war notwendig, um Temperaturdifferenzen des Substrates zu vermeiden. Im Anschluss wurde die jeweilige Menge Rinderfestmist entnommen (Abb. 7), in einem Eimer mit der entsprechenden Menge an Biokohle manuell vermischt und in 21 Weithalsflaschen abgefüllt (Schritt II. Abb. 7). In diesem Versuch wurden zwei Arten von Kohle verwendet: Zum einen gärrestbasierte Pyrolysekohle der Firma Prodana, zum anderen ein Aktivkohle-Pulver der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG als Referenzkohle. In der Mitte des Substrates wurde ein USB-Temperaturlogger platziert, der mit einem Messfehler von $\pm 0,3^\circ\text{C}$ die stündlichen Temperaturen des Mistes aufzeichnet. Je Versuchsvariante wurden 4 Wiederholungen eingeplant, lediglich bei der Kontroll-Variante wurden drei Wiederholungen durchgeführt. Zu guter Letzt wurden alle Weithalsflaschen zeitgleich in den Inkubator gestellt (Schritt III. Abb. 7) und mit Gummistopfen luftdicht verschlossen. In dem Gummistopfen befand sich ein PTFE-Abluftschlauch. Der Abluftschlauch des

Gummistopfen war etwa 6 m lang und direkt mit dem Volumenstrommessgerät verbunden (Schritt IV. Abb. 7). Die zuvor restgasentleerten Vierrandsiegelbeutel wurden zu Versuchsstart geöffnet und das Volumenstrommessgerät wurde gestartet. Genaue Informationen zu den verwendeten Materialien und Geräten ist Tab. 2 zu entnehmen.

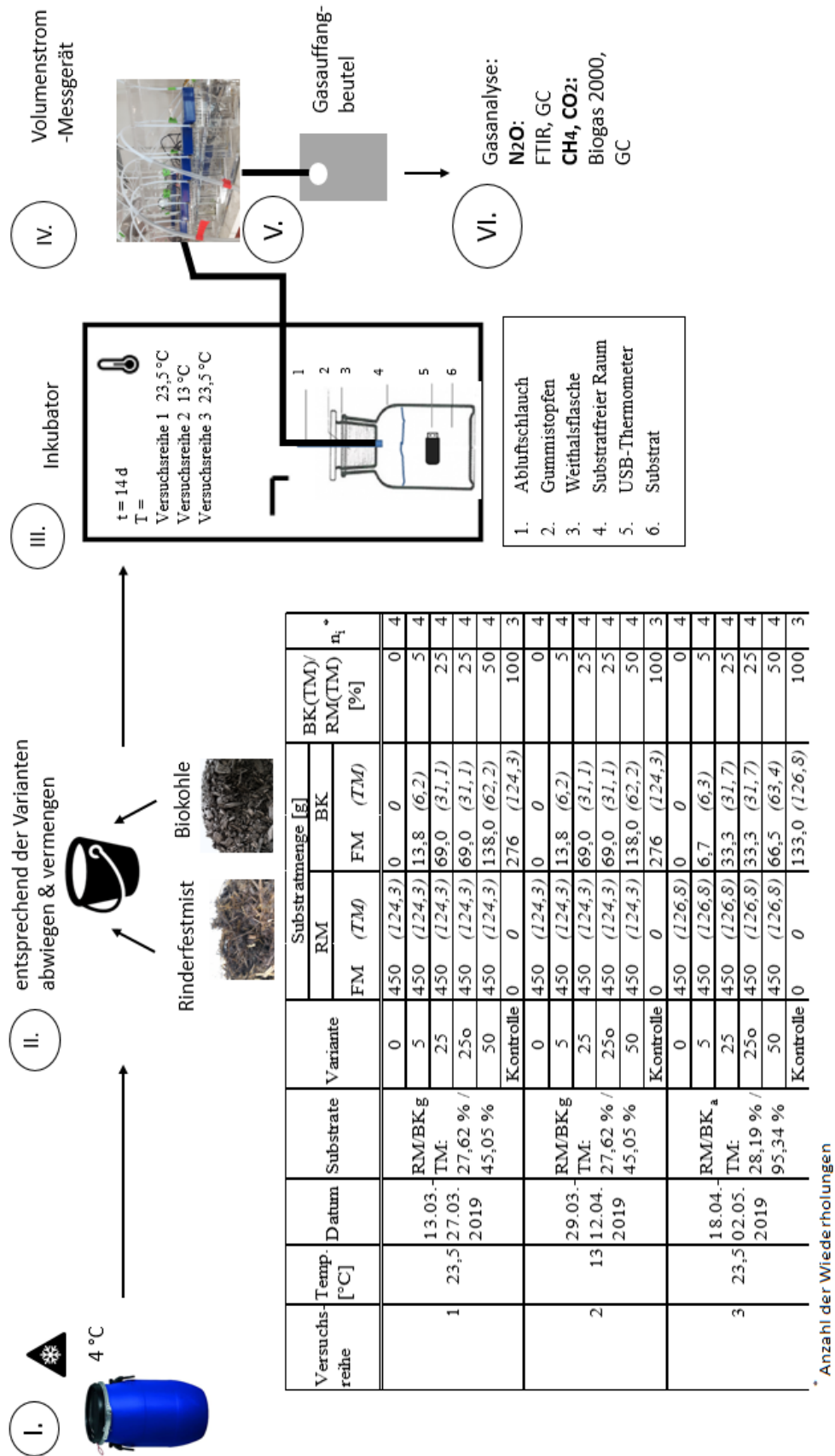


Abbildung 7: Experimentalschema, RM = Rinderfestmist, BK = Biokohle, BK_g = gärrestbasierte Pyrolysekohle, BK_a = Aktivkohle

Tabelle 2: Material- und Geräteübersicht

Name	Maße	Bezeichnung	Hersteller
Weithalsflasche	2000ml	Schott DURAN® GLS 80® Laborflasche Weithals	Schott AG Mainz, Deutschland DWK Life Sciences GmbH und DURAN Produktions GmbH & Co. KG, Mainz, Deutschland
PTFE-Schlauch	Ø innen 4mm, Ø außen 6mm, Länge 6m	Rotilabo®-PTFE- Schlauch	Carl Roth GmbH + Co. KG Karlsruhe, Deutschland
Gas auffangbeutel	400mm x 500mm	TECOBAG- Vierrandsiegelbeutel mit eingesiegeltem Spund	Tesseraux Spezialverpackungen GmbH Bürstadt, Deutschland
Inkubator		HettCube 600R	Andreas Hettich GmbH & Co. KG 78532 Tuttlingen, Deutschland
Volumenstrom- Messgerät		BGmess 2.0	TOSS Intelligente Meßtechnik und Automatisierung GmbH Potsdam/Bornim, Deutschland
Temperatur- Datenlogger		MicroLite II	Fourtec – Fourier Technologies Ltd.
Aktivkohle- Pulver	Molekular- gewicht: 12,01 g/mol	Aktivkohle p.a., Pulver, aktiviert Artikelnummer: X865	Carl Roth GmbH + Co. KG Karlsruhe, Deutschland

Für die Ermittlung der benötigten Biokohlemenge wurde der Trockenmasse-Gehalt bei 105 °C Trocknungstemperatur des Rindermistes und der Biokohle gemessen. Die Frischmasse des Rinderfestmistes war konstant bei 450 g, was 100% entsprach. Der prozentuale Anteil des Trockenmasse-Gehaltes der Biokohle konnte dadurch berechnet werden.

Der Versuch lief in drei Versuchsdurchläufen ab (Abb. 6), wobei ein Durchlauf 14 Tage umfasste. Es wurden zwei Temperaturen berücksichtigt (SCHNEIDER & MÜLLER, 1990). Der erste Versuchsdurchlauf (12.-27.03.2109) wurde unter Sommertemperaturen (23,5 °C) durchgeführt, der zweite Versuchsdurchlauf (28.03.-12.04.2019) wurde unter Wintertemperaturen (13 °C) durchgeführt und der dritte Versuchsdurchlauf (17.04.-02.05.2019) wurde ebenfalls unter Sommertemperaturen (23,5 °C) durchgeführt, jedoch unter Verwendung von Aktivkohle anstatt Pyrolysekohle.

2.2 Verwendete Substrate



Abbildung 7: Pyrolysekohle

In diesem Versuch wurde zum einen gärrestbasierte Pyrolysekohle der Firma Prodana verwendet, da keine Erfahrungen bei der Verwendung von HTC-Karbonisaten im Bereich der Tierhaltung vorliegen. Außerdem ist eine toxische Wirkung aufgrund der chemischen Zusammensetzung der HTC-Karbonisate nicht auszuschließen bzw. sogar zu erwarten (QUICKER & WEBER 2016). Die Pyrolysekohle bestand zu 70% aus Hackschnitzeln und zu 30% aus getrockneten Gärresten. Sie wurde mittels Pyrolyse bei einer Temperatur von 450-500°C hergestellt. Dieses Hackschnitzel-Gärrest Gemisch wurde in einen großen Behälter gefüllt, einen sogenannten „Prodana Kon-Tiki“. Ein Heißluftgebläse führte dem Substrat mittels Sterndüsen 600°C heiße Luft zu, sodass die obere Schicht nach 10 min zum Brennen und die Mittel- bzw. untere Schicht zum Glühen gebracht wurde. Im Anschluss wurde, nach Abschaltung des Heißluftgebläses, das Luftvolumen auf 5% verringert. Ein Seitenkanalverdichter wurde mit 350 m³/h Luft und einer Pressung von 380 mbar dazugeschaltet. Die Trocknungsphase des Inputmaterials nahm etwa 8 min und die Ausgasung etwa 10 min in Anspruch. Nach Abschluss der Pyrolyse und vor Beginn der Oxidation wurde der gesamte Behälter mit Wasser geflutet. Der Schwund des Substrates betrug etwa 70%. Die entstandene Pyrolysekohle weist einen TM-Gehalt von 60% FM auf (siehe Tab. 3).

Zum anderen wurde Aktivkohle-Pulver der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG als Referenzkohle verwendet. Das Molekulargewicht betrug hierbei 12,01 g/mol, der TM-Gehalt 95,4% FM.

Der Rinderfestmist, der in diesem Versuch verwendet wurde, stammt aus einem Milchvieh-Tretmiststall und wies einen TM-Gehalt von im Durchschnitt 28,8% FM auf.

Tabelle 3: Inhaltsstoffliche Kennwerte der Ausgangssubstrate.

Parameter		Ausgangssubstrate			
		VR 1 & 2		VR 3	
		RM	BK _g	RM	BK _a
TM	MW	29,4	60,0	28,2	95,4
	SD	(± 0,95)	(± 2,24)	(± 2,34)	(± 0,14)
pH	MW	8,8	8,8	8,2	7,7
	SD	(± 0,11)	(± 0,05)	(± 0,40)	(± 0,24)
G _{NH4-N}	MW	1224,3	58,3	1309,0	
	SD	(± 132,59)	(± 33,72)	(± 49,51)	
G _{N-Kjeld.}	MW	5114,5	1213,50	5185,25	1540,00
	SD	(± 297,11)	(± 44,00)	(± 319,55)	(± 197,85)
G _N	MW	1,8	0,2	2,0	0,4
	SD	(± 0,06)	(± 0,01)	(± 0,07)	(± 0,05)
G _C	MW	38,7	90,3	41,3	101,0
	SD	(± 0,91)	(± 0,33)	(± 1,75)	(± 0,31)
C/N	MW	22,0	490,4	21,0	270,4
	SD	(± 0,78)	(± 27,58)	(± 1,09)	(± 37,03)

TM:	Trockenmasse-Gehalt gemessen bei 105°C	[% FM]
G _{NH4-N} :	Ammoniumstickstoffgehalt	[mg/kg FM]
G _{N-Kjeld.} :	Stickstoffgehalt, bestimmt nach Johan Kjeldahl	[mg/kg FM]
G _N :	Stickstoffgehalt	[%TM]
G _C :	Kohlenstoffgehalt	[%TM]
FM:	Frischmassegehalt	[kg]
MW:	Mittelwert	
RM:	Rinderfestmist	
SD:	Standardabweichung	
VR:	Versuchsreihe	

2.3 Durchgeführte Analysen und dazu verwendete Geräte

In dem Versuch wurden die Ausgangssubstrate vor Versuchsstart, sowie die Substrate und die gebildeten Gase nach Ende der Versuchszeit (14 Tage) beprobt. Eine Übersicht der analysierten Parameter findet sich in Tab. 3 und Abb. 7.

2.3.1 Feststoffanalyse

Bestimmung des Trockenmasse-Gehaltes

Um die Summe aller nichtflüchtigen Bestandteile, die Trockenmasse (TM), zu bestimmen, wurden 50-100g trockene ungemahlene Proben in einem vorher vorgeglühten und in einem Exsikkator aufbewahrten Porzellantiegel eingewogen. Danach wurden die Proben bis zur Gewichtskonstanz, jedoch mindestens 15 Stunden, bei 105 °C

im Trockenschrank getrocknet und anschließend ca. eine Stunde in einem Exsikkator über einem Trockenmittel abgekühlt. Abschließend wurde erneut das Gewicht bestimmt.

$$TM = 100 \cdot \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (4)$$

TM:	Trockenmasse-Gehalt	[%]
m ₁ :	Masse des leeren Tiegels	[g]
m ₂ :	Masse des Tiegels nach Probezugabe	[g]
m ₃ :	Masse des Tiegels nach Trocknung	[g]

Bestimmung der organischen Trockenmasse und des Aschegehaltes

Im Anschluss an die Bestimmung des Trockenmasse-Gehaltes erfolgte die Bestimmung des Aschegehaltes, also des Rückstandes, der bei der vollständigen Verbrennung der organischen Bestandteile unter festgelegten Bedingungen entsteht. Dazu wurden die bereits bei 105 °C getrockneten Proben, deren Gewicht bekannt war, im Muffelofen bei 550 °C für 5 Stunden verascht. Im Anschluss kühlten die Proben ca. eine Stunde im Exsikkator ab. Der Rückstand wurde ausgewogen und die Berechnung des Aschegehaltes und der organischen Trockenmasse konnten nach folgenden Gleichungen erfolgen:

$$G_{Asche} = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (5)$$

$$oTM = 100 - G_{Asche} \quad (6)$$

G _{Asche} :	Aschegehalt	[%]
oTM:	organischer Trockenmasse-Gehalt	[%]
m ₁ :	Masse des leeren Tiegels	[g]
m ₂ :	Masse des Tiegels nach Probezugabe	[g]
m ₃ :	Masse des Tiegels nach Trocknung	[g]
m ₄ :	Masse des Tiegels nach Glühen	[g]

Bestimmung des Ammoniumstickstoffgehaltes

Da Ammonium durch Magnesiumoxid zu Ammoniak umgesetzt wird, kann Ammoniak mittels Wasserdampfdestillation (Vapodest 20 der Firma C. Gerhardt GmbH & Co. KG) in eine Vorlage aus Borsäure überführt werden. Ammonium kann quantitativ durch Rücktitration mit Schwefelsäure auf einen Farbumschlag oder auf den Ausgangs pH-Wert bestimmt werden. Dazu wurden zunächst 1-10 g der Probe (je nach Trockenmasse und Material) im Aufschlussgefäß eingewogen und es folgte die Wasserdampfdestillation. Im Anschluss wurde ein Blindwert mittels einer Lösung aus destilliertem Wasser und Magnesiumoxid bestimmt. Zum Schluss konnte der Ammoniumstickstoff-Gehalt der Proben mit folgender Formel ermittelt werden:

$$NH_4 - N = \frac{(V_{H_2SO_4} - BW) \cdot (F)}{m_2 - m_1} \quad (7)$$

m_1 :	Masse des leeren Tiegels	[kg]
m_2 :	Masse des Tiegels nach Probezugabe	[kg]
F:	1400,8	
	Faktor zur Umrechnung von 0,1 N* Schwefelsäure in mg Stickstoff	
$V_{H_2SO_4}$:	Verbrauch 0,1 N* H ₂ SO ₄	[ml]
BW:	Blindwert	[ml]
NH ₄ -N:	Ammoniumstickstoffgehalt	[mg/kg FM]

Nachweisgrenze < 2 mg/kg FM

Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts nach Kjeldahl

Um den Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl zu bestimmen, wurden alle im Reststoff vorhandenen Bindungsformen des Stickstoffs als Summe aus dem organisch gebundenen Stickstoff, dem Ammonium-Stickstoff und dem Nitrat-Stickstoff ermittelt. Dies geschah, indem den Proben Schwefelsäure zugegeben wurde. Außerdem wurden die Proben stufenweise auf 400 °C erhitzt, sodass Stickstoff aus Eiweißen, Harnstoff, Amiden, Aminen, Ammoniumsalzen, Nitraten usw. in Ammoniumsulfat umgewandelt wurden, welches nach einer Wasserdampfdestillation überführt und titrimetrisch bestimmt wurde.

Dazu wurden 0,3-0,5 g des bei 60°C getrockneten, vermahlenden Substrates eingewogen. Die Probe wurde mit 5 ml selenhaltiger Schwefelsäure und einer minimalen Menge an Laurinsäure, die das Aufschäumen verhindert, versetzt. Danach wurden die Proben stufenweise auf 400 °C erwärmt. Parallel wurde ein Blindwert mit 5 ml selenhaltiger Schwefelsäure ermittelt. Es erfolgt eine Wasserdampfdestillation unter Nutzung der Vapodest 30 Wasserdampfdestillationsanlage. Der Gesamtstickstoffgehalt konnte mit folgender Formel ermittelt werden:

$$N - Kjeld. = \frac{(V_{H_2SO_4} - BW) \cdot F}{m_2 - m_1} \quad (8)$$

m_1 :	Masse des leeren Tiegels	[kg]
m_2 :	Masse des Tiegels nach Probezugabe	[kg]
F:	1400,8	
	Faktor zur Umrechnung von 0,1 N* Schwefelsäure in mg Stickstoff	
$V_{H_2SO_4}$:	Verbrauch 0,1 N* H ₂ SO ₄	[ml]
BW:	Blindwert	[ml]
N-Kjeld.:	Stickstoffgehalt nach Johan Kjeldahl	[mg/kg FM]

Nachweißgrenze < 2 mg/kg FM

Bestimmung des pH-Wertes

Der pH-Wert der Substrate wurde mittels pH-Elektroden bestimmt. Dazu wurden die pH-Elektroden vor jeder neuen Messreihe mittels Pufferlösungen (pH = 7 und pH = 4) auf ihre Genauigkeit überprüft. Anschließend wurde 10g inhomogene Probe in einem 300 ml Erlenmeyerkolben mit 100 ml destillierten Wasser versetzt und auf einem Schüttler bei 150 upm 20 Minuten geschüttelt. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mittels Einstabmesselektrode (Sen Tix 41) am MultiLab 540 der Firma Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW bei automatischer Temperaturkompensation.

Bestimmung von Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Schwefel (S)

Die Bestimmung von C, N und S erfolgte simultan mit Hilfe des Elementaranalysators vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH, welcher nach dem Prinzip der

katalytischen Rohverbrennung unter Sauerstoffzufuhr und unter hohen Temperaturen arbeitet. Dabei wurden die Verbrennungsgase von störenden Fremdgasen gereinigt. Mit Hilfe von spezifischen Adsorbtionssäulen wurden die jeweils gewünschten Messkomponenten voneinander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt, dabei dient Helium als Spül- und Trägergas. Der prozentuale Anteil von C, N und S an der Trockenmasse (TM) wurde mit folgenden Formeln berechnet:

$$G_N = \frac{MW_N \cdot 100}{TS_{105}} \quad (9)$$

$$G_C = \frac{MW_C \cdot 100}{TS_{105}} \quad (10)$$

$$G_S = \frac{MW_S \cdot 100}{TS_{105}} \quad (11)$$

G_N :	prozentualer Anteil von Stickstoff (N) an der Trockenmasse (TM)	[% _{TM}]
G_C :	prozentualer Anteil von Kohlenstoff (C) an der Trockenmasse	[% _{TM}]
G_S :	prozentualer Anteil von Schwefel (S) an der Trockenmasse	[% _{TM}]
TS_{105} :	Trockenmasse nach Trocknung bei 105 °C	[%]
MW_N :	Mittelwert des Gesamtstickstoffgehalts	
MW_C :	Mittelwert des Kohlenstoffgehalts	
MW_S :	Mittelwert des Schwefelgehalts	

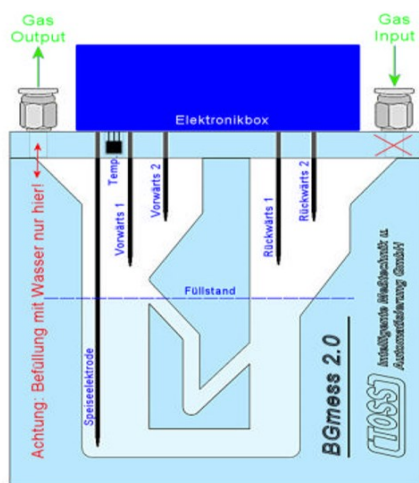
Dadurch konnte im Anschluss das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff (C/N-Verhältnis) ermittelt werden.

Bestimmung des Oberflächen- und Porenvolumens

Die Analyse der spezifischen Oberfläche der Ausgangssubstrate des Versuches (Aktivkohle, gärrestbasierte Pyrolysekohle und Rinderfestmist) wurden durch ZetA Partikelanalytik GmbH durchgeführt. Jene erfolgte mittels eines BET-Messgerätes QuadraSorb SI (Quantachrome Instruments) nach DIN ISO 9277 (volumetrische Methode). Bei dieser Gassorptionsmessung wird Stickstoff über die Biokohle, ein sog. Adsorbens geleitet, sodass im Anschluss die adsorbierte Menge bestimmt werden kann. Gasmoleküle haften an der Oberfläche des Adsorbens und neigen dazu eine dünne

Schicht zu bilden, welche die gesamte Oberfläche bedeckt. Mittels der BET-Theorie, benannt nach ihren Entdeckern Brunauer, Emmett und Teller, ist eine Schätzung der Moleküle, die benötigt werden, um die Oberfläche mit einer Monoschicht aus adsorbierten Molekülen zu bedecken, möglich. Dies geschieht mit Hilfe einer N₂-Adsorptionsisothermen bei 77,3 K. Eine allmähliche Stapelung mehrerer Schichten entsteht durch eine weitere Zugabe von Gasmolekülen. Der Gleichgewichtsgasdruck nähert sich der Sättigung, sodass sich die Poren weitgehend vollständig mit Adsorbat füllen. Durch Kenntnis der Dichte des Adsorbats ist nun die Berechnung des eingesetzten Volumens und damit des gesamten Porenvolumens der Probe möglich. Die Umkehrung des Adsorptionsprozesses, welche durch den schrittweisen Entzug von bekannten Gasmengen verursacht wird, bewirkt die Entstehung von Desorptionsisothermen. Die Berechnung der Mesoporengrößenverteilung erfolgte nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH-Methode) und der Methode von Dollimore und Heal (DH-Methode). Die Adsorbatvolumen- und Porenradiuskorrektur erfolgte mittels t-Methode nach de Boer und Halsey. Die statistische Berechnung der äußeren Oberfläche, STSA (Statistical Thickness Surface Area), wurde anhand des schwarzen Kohlenstoff Modells ermittelt. Außerdem wurde ein statistischer mechanistischer Ansatz verwendet, NLDFT (Non-local Density Functional Theory), der die Beschreibung der Sorption von Gasmolekülen in nanoporösen Materialien auf molekularer Ebene erlaubt (QUANTACHROME CORPORATION 2008).

2.3.2 Gasanalyse



Volumenstrommessung

Die Volumenstrommessung der emittierten Gase erfolgte mittels BGmess 2.0 der Firma Toss (Abb. 8). Die Volumenstrommessung basiert auf dem Prinzip des Doppelkammer-Gasblasenzählers. Das entstandene Gas gelangt durch den „Gas Input“ in die erste Messzelle, passiert die obere schmale Verbindung zur zweiten Kammer und

Abbildung 8: Darstellung eines Messkopfes des BGmess 2.0

entweicht über den „Gas Output“. Die Kammern sind mit destilliertem Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Mit Hilfe von Elektroden ist eine Detektion der Wasserstandsänderung möglich. Die längste Elektrode misst mittels einer hochsensitiven Wechselspannungsmessung, ob sich Wasser zwischen ihr und einer der beiden anderen Elektroden befindet. Um Wasserstandschwankungen z.B. infolge von Verdunstungsverlusten zu egalisieren, sind zwei unterschiedlich lange Bezugselektroden vorhanden. Jede Messzelle verfügt über eine interne Temperaturmessung. Eine Steuereinheit erfasst außerdem sekundlich den Luftdruck und errechnet auf Basis der Magnusformel den spezifischen „Gas-Normierungsfaktor“ für jede einzelne Messzelle. Durch die Detektion der Gasblasen ist die Berechnung einer weiteren Kalibriergröße, des „Gas-Volumenstromfaktors“, möglich. Dieser definiert wie viele Milliliter Gas je Messimpuls die Messzelle passieren. Da die Faktoren für die Berechnung der Kalibriergrößen nicht konstant sind, ist die Festlegung eines zu erwartenden Messfehlers für alle Messzellen nicht möglich. Allerdings wurde ein Bestimmtheitsmaß von 0,982 erreicht, was eine Aussage über den zu erwartenden Messfehler beinhaltet (TOSS 2013).

Ermittlung der Gaskonzentrationen mittels FTIR

In dem Versuch wurde ein FTIR- (Fourier-Transform-Infrarotspektrometer) Analysator der Firma Gasmet Technologies GmbH verwendet, um den prozentualen Anteil von Lachgas im Gasgemisch zu bestimmen. Dieser misst die chemische Zusammensetzung des Gases anhand der charakteristischen Infrarotspektren der enthaltenen Gase mittels eines Helium-Neon-Lasers. Dabei wird ein Interferometer verwendet, das eine Lichtwelle in zwei Teile aufspaltet. Diese Lichtbündel durchlaufen unterschiedlich lange Strecken, sodass Längenunterschiede und damit eine Phasenverschiebung zwischen zwei Wellen entstehen. Durch Wiederausammenführen entsteht eine Interferenz. Es wird ein Interferogramm erstellt, das über Fourier Transformation in ein Spektrum umgewandelt wird. Das Infrarot(IR)-Spektrum für hydrophobe Methyl- (CH-) Gruppen liegt in einem Bereich von 2960 bis 2850 cm^{-1} (kombiniert zu einem Absorptionsband A), für hydrophile- (C=O) Gruppen bei 17040 bis 1580 cm^{-1} (kombiniert zu einem Absorptionsband B), für Lignin und ligninartige Substanzen bei etwa 1500 cm^{-1} (Absorptionsband L) und für Dehnungsschwingungen von C-O-C Gruppen bei 1080 cm^{-1} (Absorptionsband C). Absorptionsband C wird als interner Standard genutzt, um den

Vergleich zwischen Spektren verschiedener Proben zu erleichtern (DICKE ET AL. 2015). Die verwendete Software CALCMET trennt die Spektren der unterschiedlichen Gaskomponenten voneinander. Die anorganischen und organischen Gase der Gasmischung werden gleichzeitig gemessen. In diesem Versuch wurde mittels des FTIR-Analysators die Lachgaskonzentration aus den Gassammelbeuteln aus Versuchsreihe 1 (BK_g, 23,5 °C) und Versuchsreihe 3 (BK_a, 23,5 °C) bestimmt. Anhand von Probemessungen, in denen ein Gasbeutel, der mit 1 ppm Lachgas befüllt wurde, mit einem Prüfgas (Lachgas, 1 ppm) verglichen wurde, konnte ein Korrekturfaktor von 1,75 berechnet werden, sodass die gemessenen Lachgaskonzentration um 1,74 nach oben korrigiert wurden. Außerdem erfolgte eine Feuchtekorrektur der Lachgaskonzentrationen (ANSYCO GMBH 2011) anhand folgender Gleichung:

$$\sigma_{N_2O\ tr} = \sigma_{N_2O\ fe} \cdot 100 / (100 - \sigma_{H_2O}) \quad (12)$$

$\sigma_{N_2O\ tr}$:	Volumenkonzentration von Lachgas nach Feuchtekorrektur	[vol.-%]
$\sigma_{N_2O\ fe}$:	Volumenkonzentration von Lachgas vor Feuchtekorrektur	[vol.-%]
σ_{H_2O} :	Volumenkonzentration von Wasser im Gasgemisch	[vol.-%]

Ermittlung der Gaskonzentrationen mittels Gaschromatographie (GC)

Da die Gasausbeuten in der Versuchsreihe 2 (BK_g, 13 °C) so gering ausfielen, mussten die Gasgemische mittels Gaschromatographie (GC) analysiert werden, um den prozentualen Anteil von Methan, Lachgas und Kohlendioxid in den Gasgemischen zu bestimmen. Dazu wurden die Gasbeutel mit Dreiwegehähnen versehen, um dort mit Hilfe einer 10 ml Spritze Gas zu entnehmen. Verwendet wurde ein Gaschromatograph des Typs Shimadzu GC-2014. Technische Details und Konfiguration des Gaschromatographen werden von LOFTFIELD ET AL. (1997) beschrieben. Methan und Kohlendioxid wurden mittels integriertem FID (Flammenionisationsdetektor) bei 250 °C gemessen, Lachgas wurde unter Verwendung eines ECD (Elektroneneinfangdetektors) bei 325 °C bestimmt. Die Gasproben beider Messvarianten passierten jeweils die Chromatographie-Säulen Haysep N 80/100 (1,5 m x 1/8" x 2,1 mm, SS; Supelco). Als Trägergas wurde in beiden Messvarianten Stickstoff verwendet. Bei der Messung mittels FID wurde eine Flussrate von 25 ml/min und bei der Messung mittels ECD eine Flussrate von 6,3 ml/min

verwendet. Zu Beginn der Messung wurde das Gerät mittels 4 verschiedener Kalibriergase mit zweifacher Wiederholung kalibriert.

2.4 Statistische Auswertung

Die statistischen Auswertungen erfolgten mit dem Programm Statistica der Firma StatSoft Europe. Um Abhängigkeiten innerhalb der Versuchsreihen statistisch zu prüfen wurden einfaktorielle Varianzanalysen mit dem Faktor Variante durchgeführt. Um den Einfluss der Temperatur sowie des Substrates auf die Gasentstehung der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische zu untersuchen wurden zweifaktorielle Varianzanalysen mit den Faktoren Temperatur und Substrat durchgeführt. Zur Prüfung der Voraussetzungen für die Varianzanalyse wurde die Varianzhomogenität mittels des Levene-Tests geprüft und die Normalverteilung der Versuchsdaten mittels Normalverteilungs-Plots dargestellt. Anschließend wurden Post-hoc Tests durchgeführt. Bei Erfüllung der Varianzhomogenität wurde der HSD-Test verwendet, da die Daten unbalanciert vorlagen. Im Falle der Varianzheterogenität wurde der Scheffé-Test verwendet. Das Signifikanzniveau lag bei $\alpha = 0,05$. Um die entstandenen Gasmengen der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische statistisch vergleichbar zu machen, wurden die Werte durch z-Transformation standardisiert. Da die Werte normalverteilt sind, konnte der Grubbs-Test verwendet werden, um Ausreißer innerhalb der Gruppen zu identifizieren (Anhang, Tab. 11, S. A-II). Die Schranke lag für eine Wiederholungszahl von 4 bei $\pm 1,46$ (DUNKL 2020).

2.5 Berechnung der Treibhauspotentiale

Zunächst wurde mit Hilfe der folgenden Formel (13) die Masse der gemessenen Gase berechnet. Dazu wurde die Masse der Spurengase durch den prozentualen Anteil der Gase an der gemessenen Gasmenge nach 14 Tagen ermittelt.

Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p \cdot V = m \cdot R_s \cdot T \quad (13)$$

nach Umformen:

$$\frac{p \cdot V}{R_s \cdot T} = m$$

wobei:

p: Druck [kg/(m · s²)], hier 101300 kg/(m · s²)

V: Volumen [l]

m: Masse [kg]

Rs: spezifische Gaskonstante

T: Temperatur [K], hier 273,15 K

Spezifische Gaskonstanten:

$$R_{s \text{ CO}_2} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = 188,9$$

$$R_{s \text{ CH}_4} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = 518,3$$

$$R_{s \text{ N}_2\text{O}} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = 188,9$$

$$1\text{J} = (\text{kg} \cdot \text{m}^2)/\text{s}^2$$

Um das Treibhausgaspotential der Varianten der drei Versuchsreihen zu berechnen, wurden die Spurengasmengen mit Hilfe der Tab. 1 (Abschn. 1.1) in CO₂-Äquivalente umgerechnet.

3 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Lagerungsversuches unter Laborbedingungen werden im folgenden Abschnitt betrachtet. Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

VR 1 = Versuchsreihe 1 : Pyrolysekohle (BK_g), 23,5 °C

VR 2 = Versuchsreihe 2 : Pyrolysekohle (BK_g), 13 °C

VR 3 = Versuchsreihe 3 : Aktivkohle (BK_a), 23,5 °C

Sowie Abkürzungen für die unterschiedlichen Varianten:

0% Biokohleanteil = 0

5% Biokohleanteil = 5

25% Biokohleanteil = 25

25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert = 25o

50% Biokohleanteil = 50

100% Biokohleanteil = 100

3.1 Tägliche Spurengasraten

Bei Betrachtung der täglichen Spurengasraten der Varianten der drei Versuchsreihen (Abb. 9) wird deutlich sichtbar, dass diese ähnlich verlaufen. Hier wurde der Mittelwert der 4 Wiederholungen der jeweiligen Variante dargestellt. In allen drei Versuchsreihen weist die Variante 5 die höchsten täglichen Spurengasraten auf.

Die VR 1 (Abb. 9 a)) weist insgesamt die höchsten täglichen Spurengasraten auf. In dieser Versuchsreihe wurde Pyrolysekohle bei einer Inkubationstemperatur von 23,5 °C verwendet. Bis zum zweiten Versuchstag steigen die Spurengasraten der Varianten nahezu linear an und erreichen dann ihre Maximalwerte, wobei die Variante 5 die höchste Spurengasrate mit 244 ml/d aufweist. Die Spurengasraten der Varianten sinken bis zum 6. Versuchstag stark ab. Die Werte liegen in einem Bereich von 166 ml/d (Minimum, Variante 50) und 210 ml/d (Maximum, Variante 5). Danach steigen die täglichen Spurengasraten der Varianten bis zum 9. bzw. 10. Versuchstag allmählich wieder an und

sinken im Anschluss auf eine durchschnittliche Spurengasrate von ~ 166 ml/d zu Versuchsende.

Bei Betrachtung der VR 2 (Abb. 9 b)) fällt auf, dass die täglichen Spurengasraten der Varianten deutlich geringer ausfallen, im Vergleich zu VR 1 ($23,5^\circ\text{C}$). In dieser Versuchsreihe wurde ebenfalls Pyrolysekohle verwendet, jedoch bei einer Inkubationstemperatur von 13°C . Dort steigen die Spurengasraten der Varianten bis zum zweiten Versuchstag nur geringfügig an, lediglich bei der Variante 5 ist ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Die maximalen Spurengasraten der Varianten werden am 5. Versuchstag erreicht, wobei die Werte in einem Bereich von 32 ml/d (Minimum, Variante 50) und 58 ml/d (Maximum, Variante 5) liegen. Danach fallen die Spurengasraten der Varianten ab und stagnieren ab dem 10. Versuchstag bei durchschnittlich ~ 30 ml/d.

In VR 3 (Abb. 9 c)), bei der Aktivkohle bei einer Temperatur von $23,5^\circ\text{C}$ verwendet wurde, liegen die Graphen der täglichen Spurengasraten der Varianten deutlich weiter auseinander als bei den Versuchsreihen, in denen BK_g verwendet wurde. Dort erreichen die Varianten 0, 5 und 250 am 3. bzw. 4. Versuchstag, die restlichen Varianten am 6. Versuchstag, ihre maximalen Spurengasraten. Im Anschluss fallen die täglichen Spurengasraten ab und stagnieren.

Aufgrund eines Resteinflusses des Umgebungsluftdrucks auf das Messsystem, wurden die Spurengaswerte geringfügig korrigiert. Die Originaldaten sind im Anhang abgebildet (Anhang, Abb. 20, S. A-I). Die Variante 100 emittierte kein Gas. Daher wurde diese Variante in den folgenden Abschnitten nicht dargestellt.

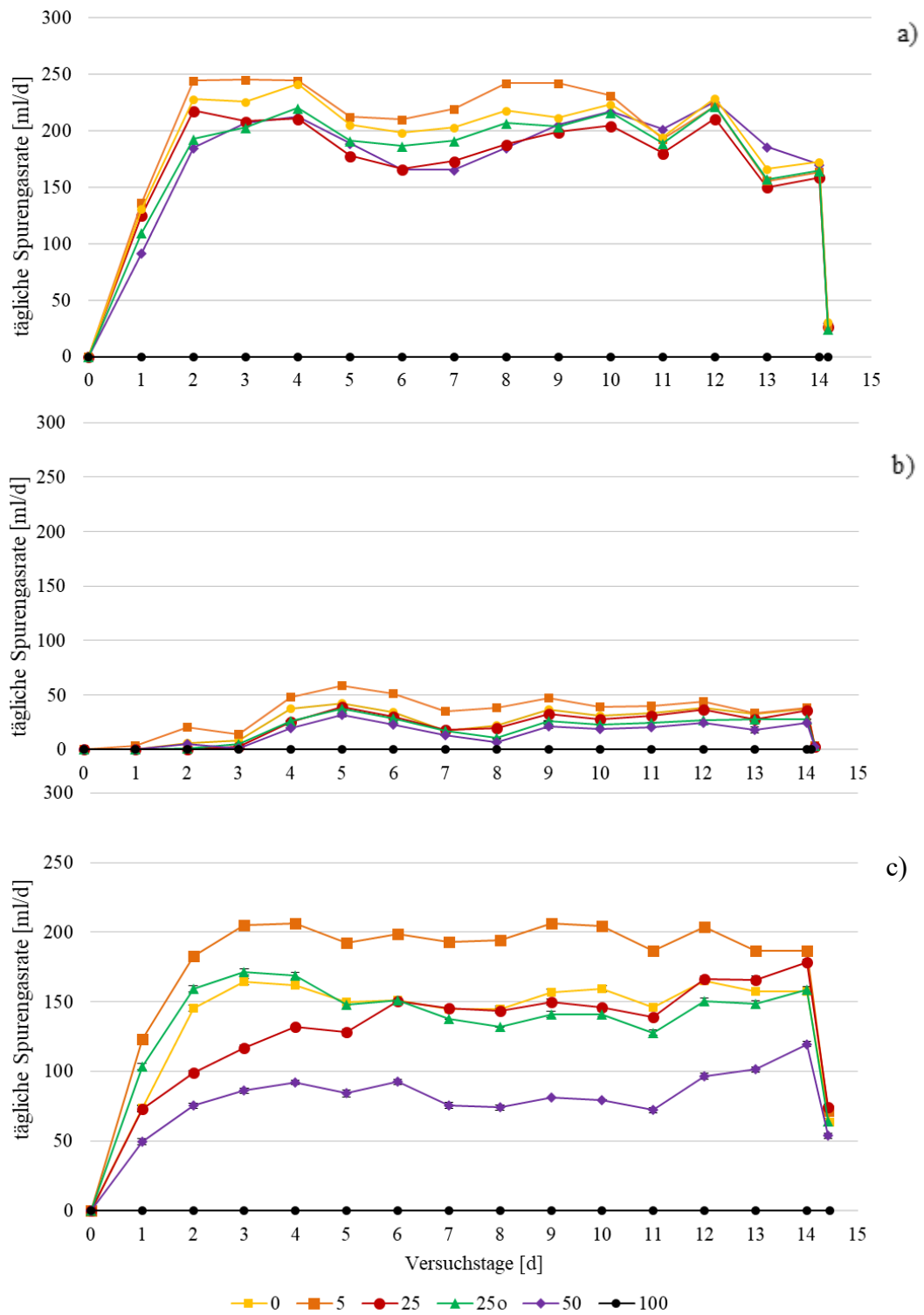


Abbildung 9: Darstellung der täglichen Spurengasrate der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o, 50 und 100 % TM a) Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C) b) Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C) c) Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C) (o = oberflächlich appliziert)

3.2 Gasausbeuten der Versuchsreihen

Die Temperatur hat offenbar einen signifikanten Einfluss ($\alpha=0,05$) auf die Gasentstehung bei der anaeroben Lagerung von Rindermist-Biokohle-Gemischen (Abb. 10). Eine weitere Übersicht zu den statistischen Auswertungen der kumulierten Spurengasmengen befindet sich in Tab. 4.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Gasfreisetzungsvermögen der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische zu interpretieren, wurden die Temperaturen 23,5 °C (Sommertemperatur) und 13 °C (Wintertemperatur) unter Verwendung von BK_g verglichen. Die Rinderfestmist-BK_g-Gemische, die bei 23,5 °C inkubiert wurden, emittierten etwa die 8-fache Gasmenge im Vergleich zu der Versuchsreihe, die bei 13 °C durchgeführt wurde. In beiden Versuchsreihen verursacht die Variante mit einem BK_g-Anteil von 5% eine Steigerung der Emissionen. Besonders hoch sind die Emissionen dieser Variante bei der Durchführung des Versuches unter Wintertemperatur. Diese führt zu einer Zunahme der Emissionen um 36% im Vergleich zu purem Rindermist.

Bei dem Vergleich der Versuchsreihe 1, bei der gärrestbasierte Biokohle BK_g verwendet wurde, mit der Versuchsreihe 3, dort wurde Aktivkohle BK_a verwendet, zeigt sich, dass mit Aktivkohle immer weniger Gas freigesetzt wird. Die geringsten Gasemissionen traten bei der Variante 50% BK_a auf. Bei Untermischung von BK_g konnte die Variante 25 die höchste Gasreduktion erzielen. Diese Versuchsreihen wurden bei einer Temperatur von 23,5 °C durchgeführt.

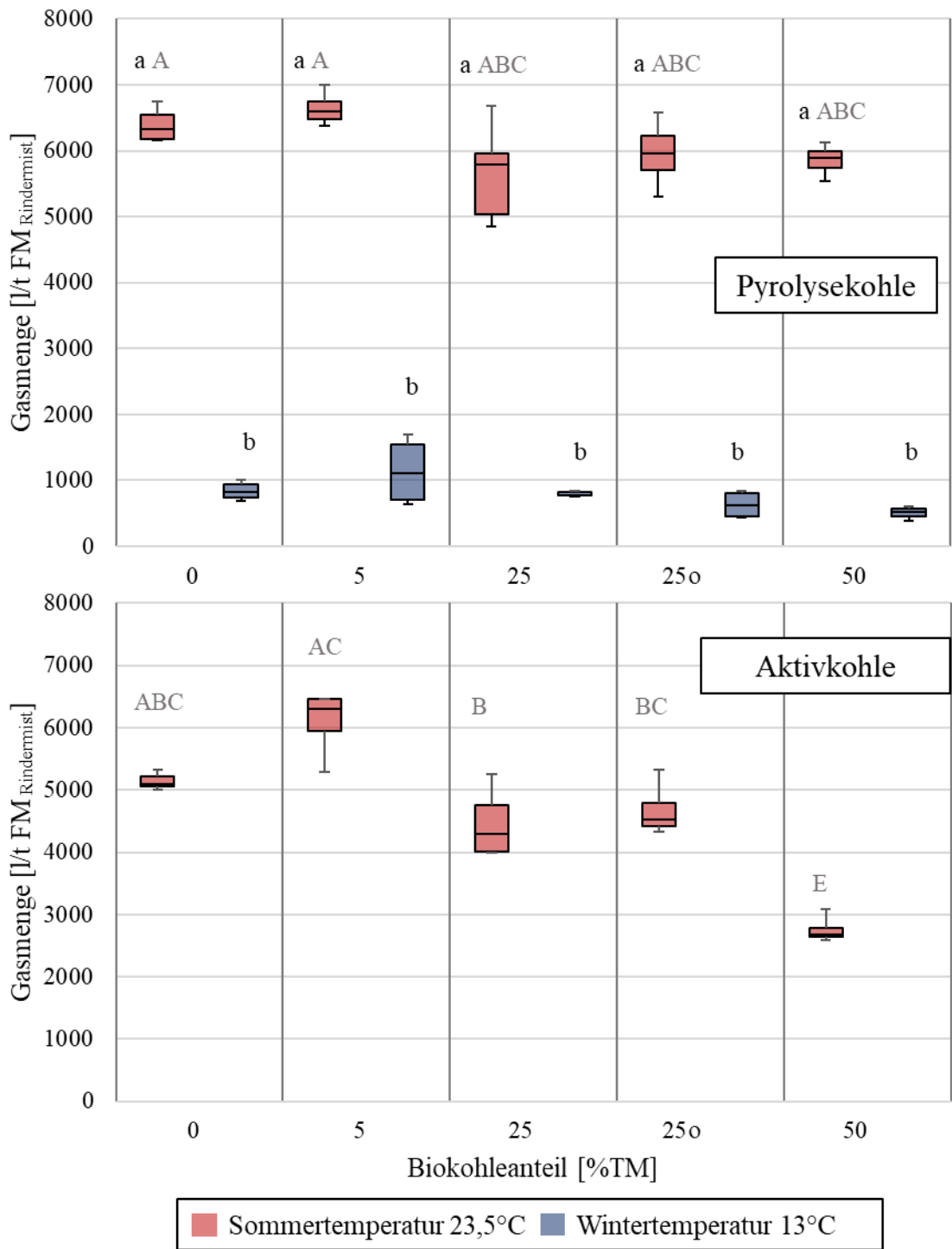


Abbildung 10: Kumulierte Spurengasmengen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem prozentualen Biokohleanteil von 0, 5, 25, 25o, 50 und 100 % TM, . Versuchszeit 14 d, n=4, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur

Werden nun die entstandenen Gasmengen der drei Versuchsreihen betrachtet, so fällt auf, dass die Variante 5 bei allen Versuchsreihen eine Steigerung der Gasemissionen herbeiführt. Die Variante 25 konnte in den drei Versuchsreihen eine Minderung der Gasfreisetzung erzielen. Die Zusatzvariante 25o unterscheid sich nicht signifikant von den Varianten 25 und 0. Durch die Beimischung von 50% BK_g, dem höchsten Biokohleanteil in den Rinderfestmist-Biokohle-Gemischen, konnte eine Minderung der Gasemissionen um ~ 8% bei Sommertemperatur (23,5°C) und um ~ 40% bei Wintertemperatur (13°C) erzielen. Unter Verwendung von 50% BK_a wurde eine signifikante Reduktion der Gasemissionen von ~ 46% erreicht, im Vergleich zu purem Rinderfestmist.

Tabelle 4: Statistische Analysen der Gasausbeuten

BK-Anteil	kumulierte Gasmenge [l/kg FM _{Rinderfestmist}]											
	Pyrolysekohle, 23,5°C				Pyrolysekohle, 13°C				Aktivkohle, 23,5°C			
	MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD
0	6394,28	0,00	a A	275,24	838,84	0,00	b	145,47	5143,30	0,00	ABC	166,10
5	6637,38	3,80	a A	266,14	1137,07	35,55	b	529,15	6094,47	18,49	A C	551,70
25	5770,60	-9,75	a ABC	874,18	799,89	-4,64	b	40,51	4463,96	-13,21	B	588,33
25o	5953,66	-6,89	a ABC	527,54	630,16	-24,88	b	216,95	4676,56	-9,07	BC	444,37
50	5857,75	-8,39	a ABC	250,85	505,67	-39,72	b	94,58	2755,85	-46,42	E	226,96
100	0,00	-100,00	b D	0,00	0,00	-100,00	b	0,00	0,00	-100,00	D	0,00

BK-Anteil: Anteil von Biokohle an der Trockenmasse des Rinderfestmistes [%]
 MW: Mittelwert [l/kg FM]
 D: Abweichung der Gasausbeute zur 0 Variante [%]
 HG: Darstellung der homogenen Gruppen:
 Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen
 Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur
 SD: Standardabweichung [l/kg FM]

3.3 Methan-Konzentrationen der Versuchsreihen

Wie in Abb. 11 deutlich wird, hat die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der Methankonzentrationen der Varianten. Dazu wurden zwei Versuchsreihen verglichen, in denen BK_g verwendet wurde. Eine Versuchsreihe wurde bei Sommertemperatur (23,5 °C) und die andere Versuchsreihe bei Wintertemperatur (13 °C) durchgeführt. Innerhalb dieser zwei Versuchsreihen weisen die Varianten keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich ihrer Methankonzentrationen auf. Eine weitere Übersicht zu den statistischen Auswertungen der Methan-Emissionen befindet sich in Tab. 5.

Der Vergleich der Methankonzentrationen der Versuchsreihen, die bei Sommertemperatur durchgeführt wurden (23,5 °C), jedoch unter Verwendung von zwei verschiedenen Biokohletypen, BK_g und BK_a, zeigt, dass die Varianten 0 und 5 der zwei Versuchsreihen sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Variante 50 BK_a verursacht die stärkste signifikante Reduktion der Methankonzentration um 44,5% verglichen mit der Variante, in der purer Rinderfestmist verwendet wurde. Dies konnte ebenfalls in der Gasausbeute in Abschn. 3.2 festgestellt werden. Bei Betrachtung der Methan-Emissionen der Versuchsreihe, in der BK_g verwendet wurde, ist zu erkennen, dass die Variante 25 die stärkste Reduktion, ebenfalls analog zu Abschn. 3.2 erzielt. Insgesamt konnte ein signifikanter Einfluss der zwei verschiedenen Biokohletypen auf die Methanfreisetzung bei der anaeroben Lagerung von Rindermist-Biokohle-Gemischen festgestellt werden.

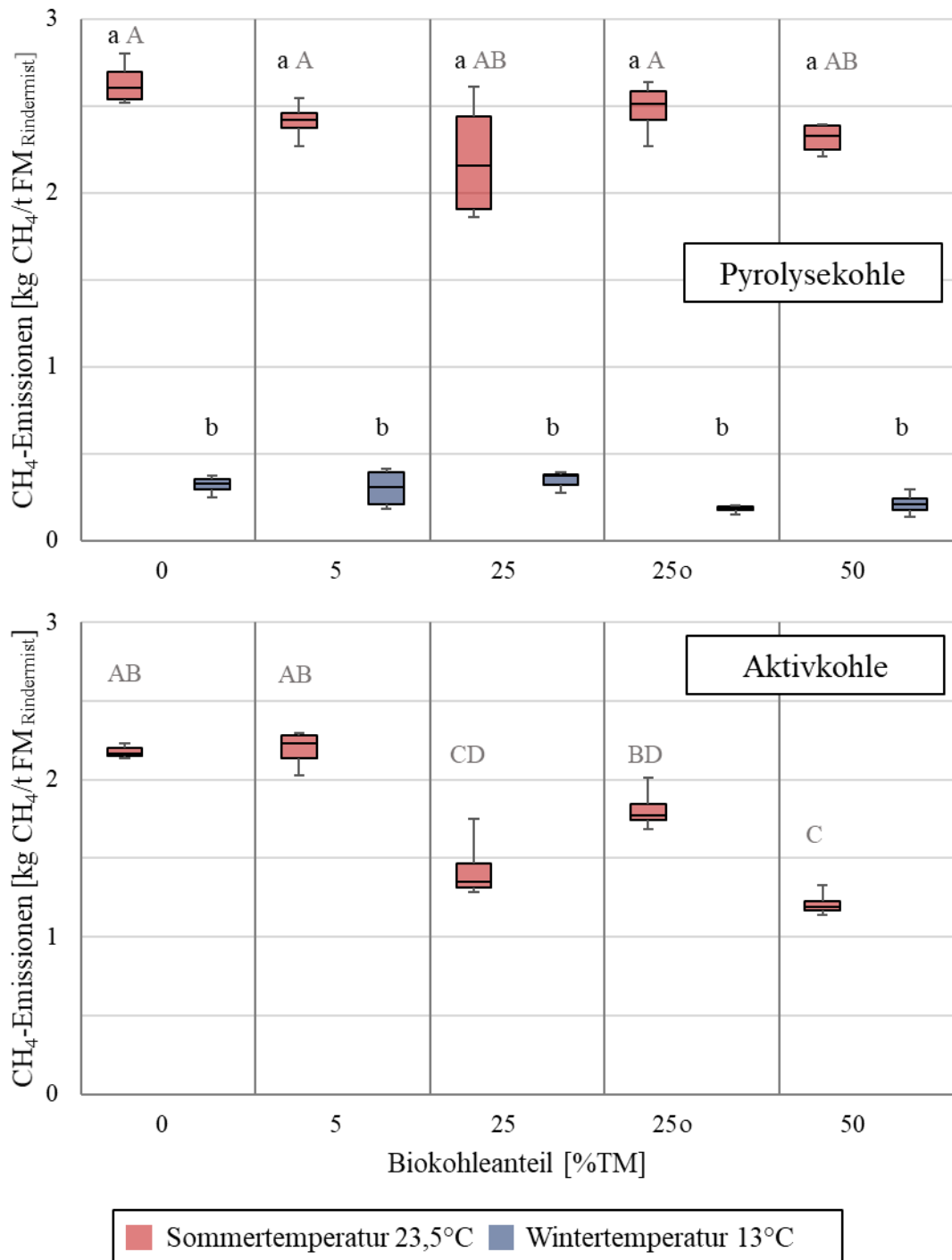


Abbildung 11: Methankonzentrationen der 3 Versuchsreihen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o und 50 % TM, Versuchszeit 14 d, n=4, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur

Das Untermischen von Biokohle in den Rinderfestmist bewirkte überwiegend eine Reduktion der Methankonzentration. Eine Ausnahme stellt jedoch die Variante 25 BK_g bei Wintertemperatur und die Variante 5 BK_a bei Sommertemperatur dar, welche zu einer Steigerung der Methankonzentration Verglichen mit der Variante 0 führt.

Tabelle 5: Statistische Analysen der Methan-Emissionen

BK-Anteil	CH ₄ -Emissionen [kg CH ₄ /t FM _{Rinderfestmist}]											
	Pyrolysekohle, 23,5°C				Pyrolysekohle, 13°C				Aktivkohle, 23,5°C			
	MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD
0	2,63	0,00	a A	0,13	0,32	0,00	b	0,06	2,18	0,00	AB	0,05
5	2,41	-8,33	a A	0,11	0,30	-5,98	b	0,12	2,19	0,68	AB	0,12
25	2,19	-16,58	a AB	0,36	0,34	7,76	b	0,06	1,43	-34,16	CD	0,21
25 _o	2,48	-5,63	a A	0,16	0,18	-43,21	b	0,02	1,81	-16,85	B D	0,14
50	2,31	-12,10	a AB	0,09	0,21	-34,50	b	0,07	1,21	-44,49	C	0,08

BK-Anteil: Anteil von Biokohle an der Trockenmasse des Rinderfestmistes [%]
 MW: Mittelwert [kg CH₄/t FM]
 D: Abweichung der Methan-Emissionen zur 0 Variante [%]
 HG: Darstellung der homogenen Gruppen:
 Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen
 Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur
 SD: Standardabweichung [kg CH₄/t FM]

3.4 Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen der Versuchsreihen

Aus Abb. 12 ist zu erkennen, dass die Temperatur hier ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Dimensionen der Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische hat, analog zur Methankonzentration in Abb. 11. Eine detaillierte Übersicht zu den statistischen Auswertungen der Kohlenstoffdioxid-Emissionen befindet sich in Tab. 6.

Hier wurden ebenfalls wie in Abschn. 3.2 und 3.3 die CO₂-Konzentrationen der Rinderfestmist- BK_g Gemische, welche bei 23,5 °C und 13 °C inkubiert wurden, verglichen. Bei den Varianten 25, 25_o und 50 BK_g kann eine Minderung der CO₂-Konzentrationen der BK_g -Rinderfestmist Gemische beobachtet werden. Die stärkste Reduktion der CO₂-Emissionen, um 46 % verglichen mit purem Rinderfestmist, konnte die Beimischung von 50 % BK_g bei Wintertemperatur erzielen. Zu einer deutlichen Steigerung der CO₂-Konzentrationen führte ein BK_g- Anteil von 5 % im Rinderfest-BK_g-Gemisch, insbesondere bei der bei Wintertemperatur durchgeführten Versuchsreihe.

Der Vergleich der zwei Biokohletypen BK_g und BK_a der Versuchsreihen, die bei 23,5 °C durchgeführt wurden, macht deutlich, dass hier ebenfalls ein signifikanter Effekt des Biokohletyps auf die CO₂-Konzentrationen der Versuchsreihen zu verzeichnen ist. Die Variante 50 BK_a bewirkte die stärkste signifikante Minderung der CO₂-Konzentrationen um 49 % verglichen mit purem Rinderfestmist. Bei der Versuchsreihe, in der BK_g verwendet wurde, bewirkte jedoch die Variante 25_o die stärkste Kohlenstoffdioxid-Reduktion.

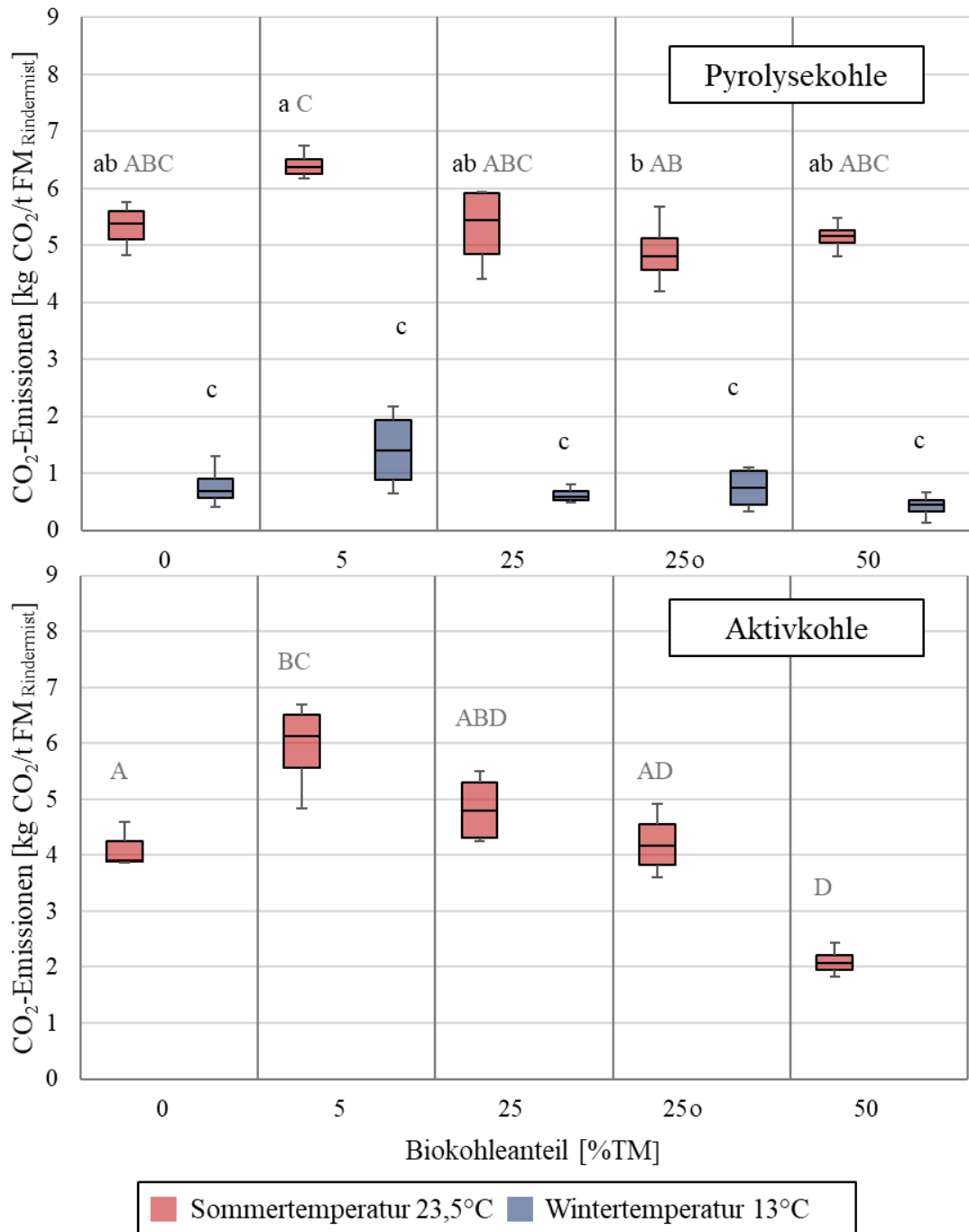


Abbildung 12: Kohlenstoffdioxidkonzentration der 3 Versuchsreihen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o und 50 %, n = 4, Versuchszeit 14 d, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur

Insgesamt betrachtet führt die Beimengung von 5 % Biokohle in allen drei Versuchsreihen zu einer deutlichen Steigerung der CO₂-Emissionen. Die Untermischung von 50 % Biokohle führt in allen Versuchsreihen zu einer Reduktion der CO₂-Emissionen.

Tabelle 6: Statistische Analysen der Kohlenstoffdioxid-Emissionen

BK-Anteil	CO ₂ -Emissionen [kg CO ₂ /t FM]													
	Pyrolysekohle, 23,5°C					Pyrolysekohle, 13°C				Aktivkohle, 23,5°C				
	MW	D	HG	SD		MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD	
0	5,33	0,00	ab	ABC	0,41	0,77	0,00	c		0,38	4,12	0,00	A	0,41
5	6,41	20,21	a	C	0,25	1,41	82,67	c		0,73	5,95	44,31	BC	0,83
25	5,31	-0,52	ab	ABC	0,75	0,63	-18,72	c		0,16	4,83	17,14	AB D	0,63
25o	4,88	-8,59	b	AB	0,62	0,74	-4,08	c		0,38	4,21	2,19	A D	0,58
50	5,15	-3,37	ab	ABC	0,28	0,42	-45,64	c		0,23	2,09	-49,21	D	0,26

BK-Anteil: Anteil von Biokohle an der Trockenmasse des Rinderfestmistes [%]
 MW: Mittelwert [kg CO₂/t FM]
 D: Abweichung der Kohlenstoffdioxid-Emissionen zur 0 Variante [%]
 HG: Darstellung der homogenen Gruppen:
 Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen
 Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur
 SD: Standardabweichung [kg CO₂/t FM]

3.5 Lachgas-Konzentrationen der Versuchsreihen

In Abb. 13 ist deutlich zu erkennen, dass die Temperatur hier ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der Lachgas-Konzentrationen der VR 1 (BK_g, 23,5 °C) und der VR 2 (BK_g, 13 °C) hat. Die Lachgas-Konzentrationen der VR 2, welche bei Wintertemperaturen durchgeführt wurde, liegen deutlich unter denen der VR 1, welche bei Sommertemperaturen durchgeführt wurde. Auch hier unterscheiden sich die Lachgas-Konzentrationen der Varianten, die bei Wintertemperatur durchgeführt wurden, nicht signifikant voneinander. In Tab. 7 befindet sich hier ebenfalls eine detaillierte Übersicht zu der statistischen Auswertung der Lachgas-Konzentrationen.

Einen signifikanten Einfluss des Biokohletyps auf die Lachgas-Konzentrationen der BK_g-Versuchsreihe (23,5 °C) und BK_a-Versuchsreihe (23,5 °C) ist zu verzeichnen. Die Lachgas-Konzentrationen der Versuchsreihe, in der BK_a-Gemische inkubiert wurden, liegen deutlich unter denen der BK_g-Versuchsreihe. Bei Betrachtung der Versuchsreihe, in der BK_g verwendet wurde, erreicht die Variante 25 die stärkste Lachgas-Reduktion. Bei der Versuchsreihe, in der BK_a verwendet wurde, erzielte die Variante 50 die größte signifikante Reduktion.

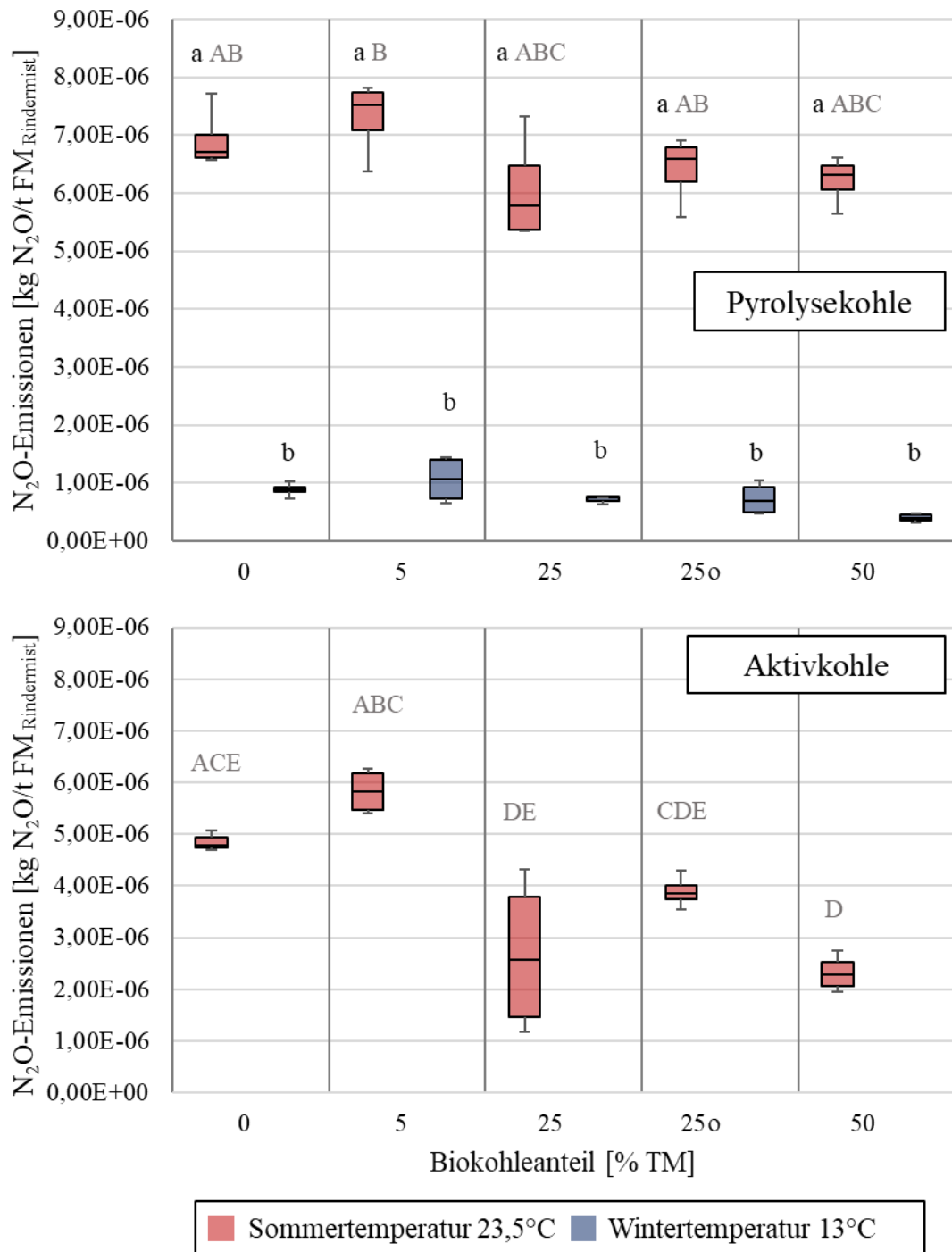


Abbildung 13: Lachgaskonzentration der 3 Versuchsreihen der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o und 50 % mit der dazugehörigen Standardabweichung (n=4), Versuchszeit 14 d, 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert, Darstellung der homogenen Gruppen: Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen, Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur

Wie auch in Abschn. 3.4 führte die Zugabe von 5% Biokohle zum Stallmist zu einer Steigerung der Emissionen in den Versuchsreihen. Höhere Biokohle-Beimengungen führten jedoch in allen drei Versuchsreihen zu einer Reduktion der Lachgas-Emissionen. Analog zu 3.2 und 3.3 unterscheiden sich auch hier die Varianten 0, 5 und 25o nicht signifikant voneinander.

Tabelle 7: Statistische Analysen der Lachgas-Emissionen

BK-Anteil	N ₂ O-Emissionen [kg N ₂ O/t FM]											
	Pyrolysekohle, 23,5°C				Pyrolysekohle, 13°C				Aktivkohle, 23,5°C			
	MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD	MW	D	HG	SD
0	6,93E-06	0,00	a AB	5,30E-07	8,87E-07	0,00	b	1,28E-07	4,85E-06	0,00	A C E	1,93E-07
5	9,00E+00	5,60	a B	6,63E-07	1,06E-06	18,95	b	4,09E-07	5,91E-06	21,72	ABC	4,48E-07
25	6,06E-06	-12,46	a ABC	9,28E-07	7,13E-07	-19,61	b	6,68E-08	2,66E-06	-45,11	DE	1,54E-06
25o	6,42E-06	-7,33	a AB	5,93E-07	7,27E-07	-18,13	b	2,88E-07	3,90E-06	-19,71	CDE	3,14E-07
50	6,23E-06	-10,11	a ABC	4,22E-07	3,98E-07	-55,14	b	6,86E-08	2,32E-06	-52,31	D	3,64E-07

BK-Anteil: Anteil von Biokohle an der Trockenmasse des Rinderfestmistes [%]
 MW: Mittelwert [kg N₂O/t FM]
 D: Abweichung der Lachgas-Emissionen zur 0 Variante [%]
 HG: Darstellung der homogenen Gruppen:
 Großbuchstaben = Einfluss der Biokohletypen
 Kleinbuchstaben = Einfluss der Temperatur
 SD: Standardabweichung [kg N₂O/t FM]

3.6 Ergebnisse der Laboruntersuchungen

Mit zunehmendem Biokohleanteil erhöhen sich (mit wenigen Ausnahmen) der TM-Gehalt, der organische TM-Gehalt und das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff im Substrat (Tab. 8).

Tabelle 8: Stoffkennwerte der Substrate zu Versuchsende

	VR	Biokohle-Anteil [%]						
		0	5	25	25o	50	100	
TM105	1	27,47 ± 0,47	32,64 ± 8,98	30,21 ± 1,05	32,96 ± 2,61	32,56 ± 1,33	56,03 ± 4,15	MW SD
	2	28,16 ± 0,74	28,53 ± 1,65	33,58 ± 0,61	32,48 ± 1,48	35,02 ± 0,68	61,08 ± 3,27	MW SD
	3	27,77 ± 0,67	29,23 ± 0,7	30,85 ± 0,95	30,52 ± 0,88	36,02 ± 1,11	94,55 ± 0,28	MW SD
	1	69,94 ± 0,93	69,56 ± 1,26	73,16 ± 2,01	76,92 ± 0,80	75,87 ± 0,92	90,21 ± 1,19	MW SD
	2	66,24 ± 2,95	70,27 ± 2,97	72,43 ± 3,04	68,69 ± 4,01	78,09 ± 1,00	84,63 ± 7,68	MW SD
	3	69,30 ± 2,73	65,25 ± 6,05	76,83 ± 1,19	76,21 ± 3,68	78,00 ± 1,79	98,26 ± 1,86	MW SD
NH ₄ -N	1	1117,00 ± 82,84	1062,00 ± 36,74	962,75 ± 64,67	1071,28 ± 132,53	900,45 ± 70,95	53,74 ± 42,68	MW SD
	2	1086,75 ± 11,44	992,43 ± 130,5	905,90 ± 15,54	1013,88 ± 35,16	809,98 ± 86,96	3,25 ± 0,09	MW SD
	3	979,07 ± 47,99	913,45 ± 84,43	675,98 ± 50,94	932,90 ± 108,11	752,20 ± 58,1	184,87 ± 76,3	MW SD
	1	5213,50 ± 343,1	5927,75 ± 1469,93	4711,50 ± 189,92	4742,75 ± 203,37	4132,75 ± 250,05	1244,10 ± 256,35	MW SD
	2	5032,75 ± 150,4	5003,50 ± 117,67	4626,50 ± 136,25	4599,50 ± 277,46	4163,75 ± 249,74	1256,33 ± 147,85	MW SD
	3	5133,75 ± 174,59	5158,50 ± 390,64	5213,75 ± 189,29	5290,50 ± 130,24	5086,75 ± 273,87	1405,67 ± 58,73	MW SD
C/N .	1	19,44 1,78	21,25 1,34	29,40 1,98	30,97 3,55	37,16 2,24	593,03 238,52	MW SD
	2	20,23 1,34	24,71 2,45	40,74 5,62	36,16 5,34	49,95 4,00	567,18 207,06	MW SD
	3	21,09 0,91	23,22 1,21	30,57 1,33	25,74 4,42	47,78 8,77	1032,97 324,98	MW SD

VR: Versuchsreihe: 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C),
2 (Pyrolysekohle, 13 °C),
3 (Aktivkohle, 23,5 °C)

TM105: Trockenmasse-Gehalt bei 105 °C Trocknungstemperatur [% FM]
oTM: organische Trockenmasse [% TM]
NH₄-N: Ammoniumstickstoff-Gehalt der Frischmasse [mg/kg FM]
N-Kjeld.: Stickstoffgehalt, Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl [mg/kg FM]
C/N: Verhältnis von Kohlenstoff/Stickstoff
MW: Mittelwert

SD: Standardabweichung

Bei der Betrachtung des $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehaltes der Versuchsreihen fällt auf, dass dieser mit steigendem Biokohleanteil sinkt. Bei der Variante 25o jedoch, ist dieser Minderungseffekt nicht zu beobachten. Dort ist der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt nahezu identisch mit dem des reinen Rinderfestmistes.

Der Vergleich des Kjeldalschen Stickstoffgehaltes der Versuchsreihen zeigt, dass insbesondere die Variante mit einem BK_g -anteil von 5% der VR1 zu einer deutlichen Steigerung des N-Gehaltes führt. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass mit zunehmendem Biokohleanteil im Rinderfestmist-Gemisch der N-Gehalt sinkt. Die Variante 25o der drei Versuchsreihen weist hier ähnliche N-Gehalte auf wie die Variante 25.

Aus Abb. 14 wird ersichtlich, dass die pH-Werte der Biokohle-Rinderfest-Gemische der VR 2 und 3 ähnlich verlaufen. In diesen Versuchsreihen ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Biokohleanteil in den Rinderfestmist-Biokohle-Gemischen der pH-Wert ansteigt (ausgenommen der Varianten 100). Die oberflächliche Applikation der Biokohle (25o) hat keinen Effekt auf die Höhe des pH-Wertes.

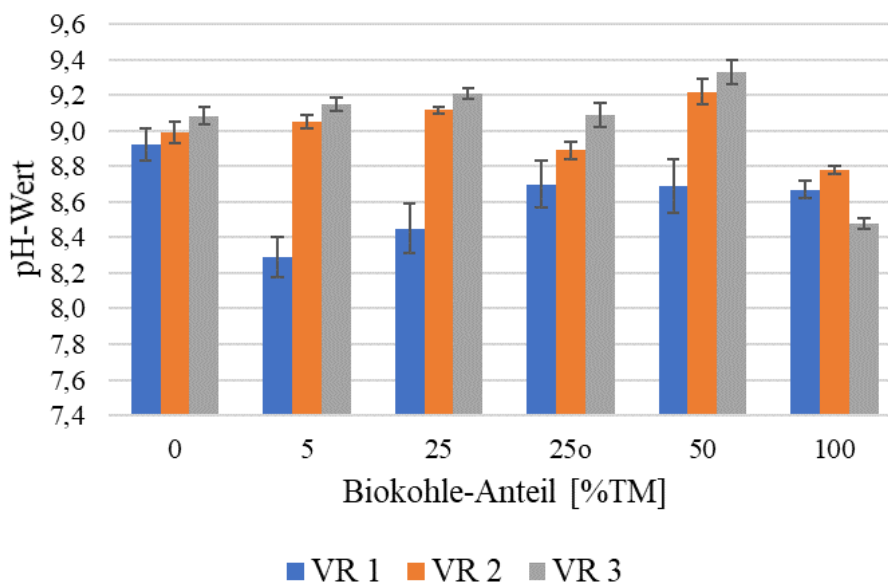


Abbildung 14: pH-Wert der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische nach Versuchsende (14 d). VR 1 = Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C), VR 2 = Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C), VR 3 = Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C), Darstellung von Mittelwerten und Standardabweichung (n = 4)

Die pH-Werte der Rinderfestmist-BK_g-Gemische der VR 1 weisen dagegen eine etwas andere Tendenz auf. Dort ist der pH-Wert nach Zugabe von 5% BK_g deutlich niedriger, im Vergleich zur 0% BK_g Variante. Allerdings steigt der pH-Wert der Rinderfestmist-BK_g-Gemische ebenfalls mit steigendem BK_g-Anteil an (ausgenommen der Varianten 100). Die pH-Werte der Varianten 25o und 50 sind hier nahezu identisch.

Bei Betrachtung der pH-Werte der Rinderfest-Biokohle-Gemische der 3 Versuchsreihen (ausgenommen der Varianten 100) wird deutlich, dass die VR 3, in der BK_a verwendet wurde, die höchsten pH-Werte aufweist. Die geringsten pH-Werte treten bei den Rinderfestmist- BK_g-Gemischen der VR 1 auf.

Nach Ende der Versuchszeit konnten höhere pH-Werte im reinen Rinderfestmist ermittelt werden als in der reinen Biokohle. Im Vergleich der beiden Biokohletypen BK_a und BK_g der Variante 100 ist zu erkennen, dass die BK_a den niedrigsten pH-Wert aufweist.

Wie in Abb. 15 ersichtlich wird, folgen die Wasserstoff-, Stickstoff-, und Schwefelgehalte der Versuchsreihen der gleichen Tendenz. Dabei sinken die Nährstoffgehalte mit steigendem Biokohleanteil.

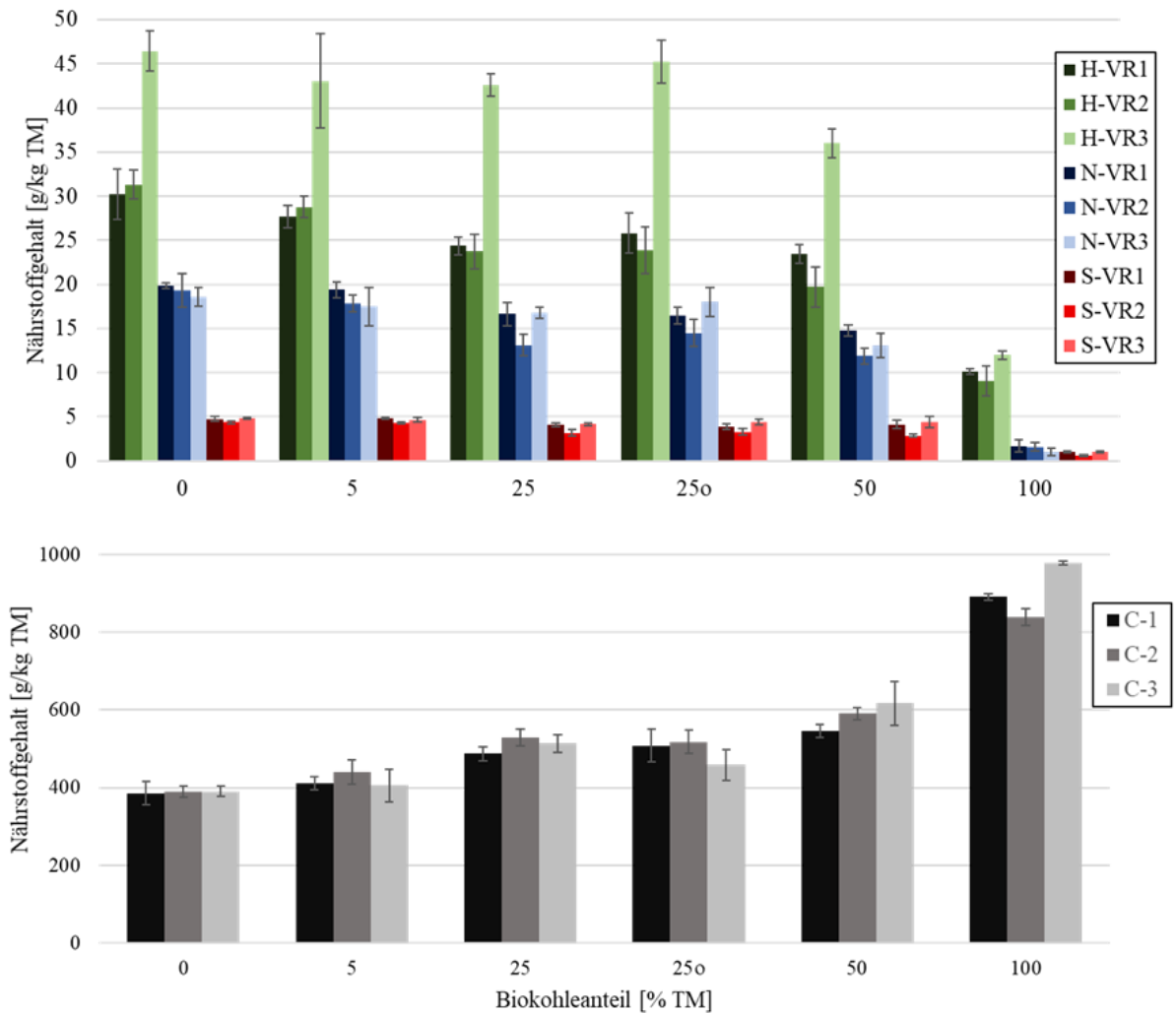


Abbildung 15: Nährstoffgehalt der Biokohletypen der Versuchsreihen (VR) 1 (23,5 °C, Pyrolysekohle), 2 (13 °C, Pyrolysekohle), und 3 (23,5 °C, Aktivkohle). H = Wasserstoff, N = Stickstoff, S = Schwefel, C = Kohlenstoff, Darstellung von Mittelwerten und Standardabweichung (n = 4)

Die Variante 25o führt bei nahezu allen Versuchsreihen nicht zu einer Nährstoffminderung. Die stärksten Differenzen der Nährstoffkonzentrationen zwischen den Versuchsreihen sind bei den Wasserstoffkonzentrationen zu erkennen. Dabei weist die VR 3, in der BK_a verwendet wurde, im Vergleich zu den VR 1 und 2, in denen BK_g verwendet wurde, etwa 60 % höhere Wasserstoffgehalte auf.

Bei Betrachtung der Kohlenstoffgehalte der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische der drei Versuchsreihen fällt auf, dass diese der gleichen Tendenz folgen. Hier steigt mit zunehmendem Biokohleanteil ebenfalls der Kohlenstoffgehalt im Substrat. Erfolgt nun

der Vergleich der VR 1 und 2, in denen BK_g untergemischt wurde, wird deutlich, dass die Konzentrationen der Rinderfestmist- BK_g-Gemische der VR 1 geringer sind als die der VR 2 (außer Variante 100). Die Variante 25o und die Variante 25 weisen hier nahezu identische Kohlenstoffkonzentrationen auf. Bei dem Vergleich der beiden Biokohletypen der VR 1 (BK_g) und 3 (BK_a), welche bei Sommertemperatur inkubiert wurden ist zu erkennen, dass die BK_a-Gemische höhere Kohlenstoffgehalte besitzen. Eine Ausnahme stellt die Variante 25o dar. Dort ist der Kohlenstoffgehalt der Rinderfestmist- BK_a-Gemische deutlich geringer.

Gärsäuren spielen eine wichtige Rolle im Gasbildungsprozess. Daher sind in Abb. 16 die Essig- und Propionsäure-Gehalte der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass der Säuregehalt der BK_g-Gemische, die bei Sommertemperatur inkubiert wurden (VR1), zumeist höher ist als der der BK_g-Gemische, die bei Wintertemperatur inkubiert wurden (VR 2). Eine Ausnahme stellt die Essigsäurekonzentration der Variante 50 dar.

Der Vergleich der Essigsäuregehalte der Varianten 5, 25 und 50 bei Verwendung von BK_g (VR1) und BK_a (VR3) zeigt, dass hier ebenfalls die VR 1 höhere Säuregehalte aufweist. Niedrigere Essigsäuregehalte wurden bei der Analyse des puren Rinderfestmists sowie bei oberflächlicher Applikation der Kohle (25o) gemessen, im Vergleich zur VR 3. Bei Betrachtung des Propionsäuregehaltes dieser zwei Biokohletypen der VR 1 und 3 ist der Säuregehalt der VR3 (BK_a) höher als der der VR 1 (BK_g).

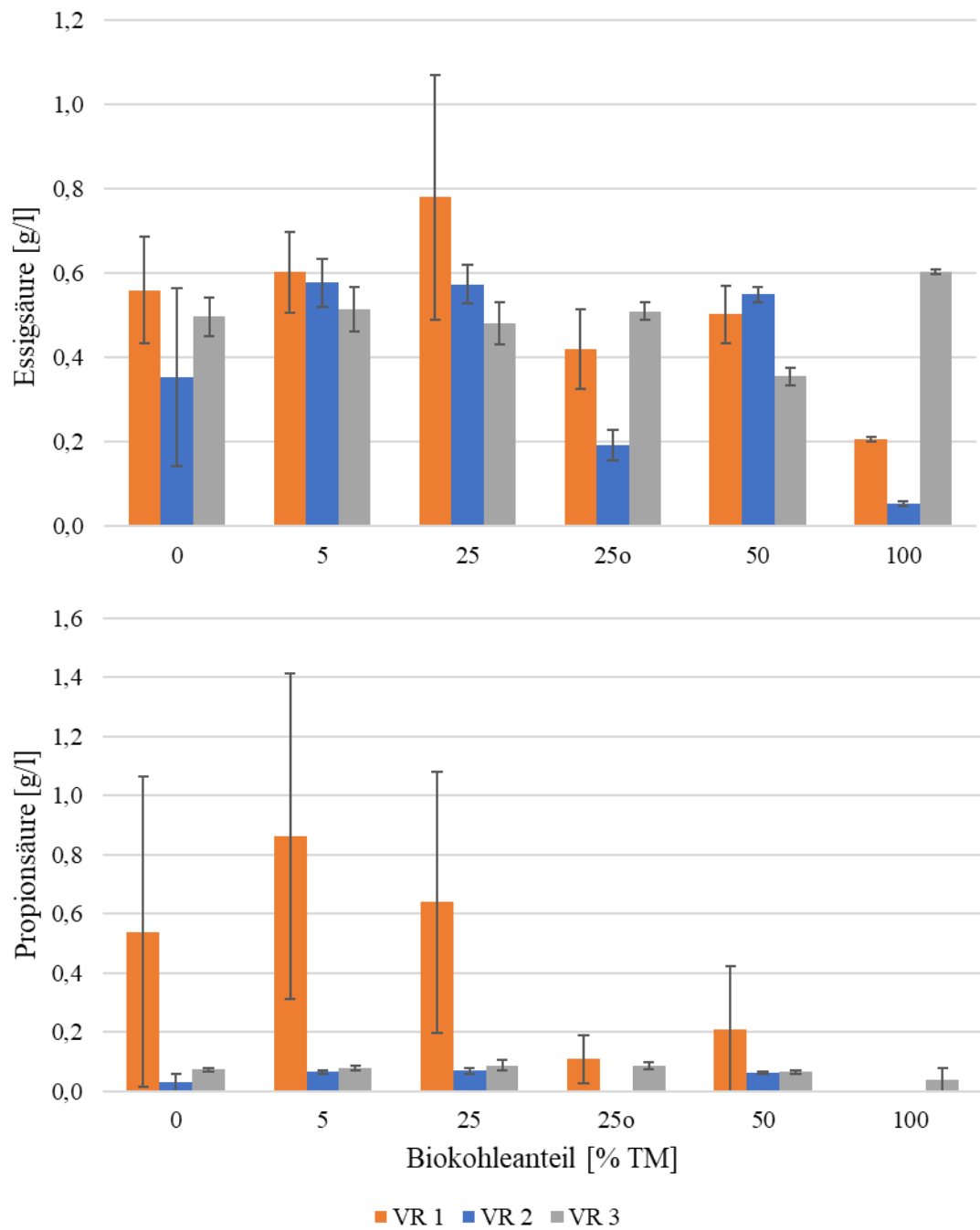


Abbildung 16: Massenkonzentration der Gärsäuren der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische der Versuchsreihen (VR) 1 (23,5°C, Pyrolysekohle), 2 (13°C, Pyrolysekohle), und 3 (23,5°C, Aktivkohle). Darstellung von Mittelwerten und Standardabweichung (n = 4)

Oberflächen- und Porenvolumenbestimmung

In Abb. 17 ist die kumulierte innere Oberfläche und das kumulierte Porenvolumen der Biokohlen in Abhängigkeit vom Porenradius dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die BK_g im Vergleich zur BK_a eine deutlich geringere kumulierte innere Oberfläche und ein geringeres Porenvolumen aufweist. Die BK_g weist eine kumulierte innere Oberfläche von durchschnittlich 203 m²/g, die der BK_a durchschnittlich 942 m²/g auf. Das kumulierte Porenvolumen der Pyrolysekohle liegt im Durchschnitt bei 0,098 cm³/g, das der Aktivkohle bei 0,482 cm³/g.

Einen weiteren deutlichen Unterschied stellt der Kurvenverlauf der beiden Biokohletypen dar. Mit steigendem Porenradius steigt bei der Aktivkohle ebenfalls das Porenvolumen und die innere Oberfläche allmählich an. Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe der BK_g ist zu erkennen, dass diese viel stärker ansteigen und bereits im Mikroporenbereich ihre Maxima erreichen.

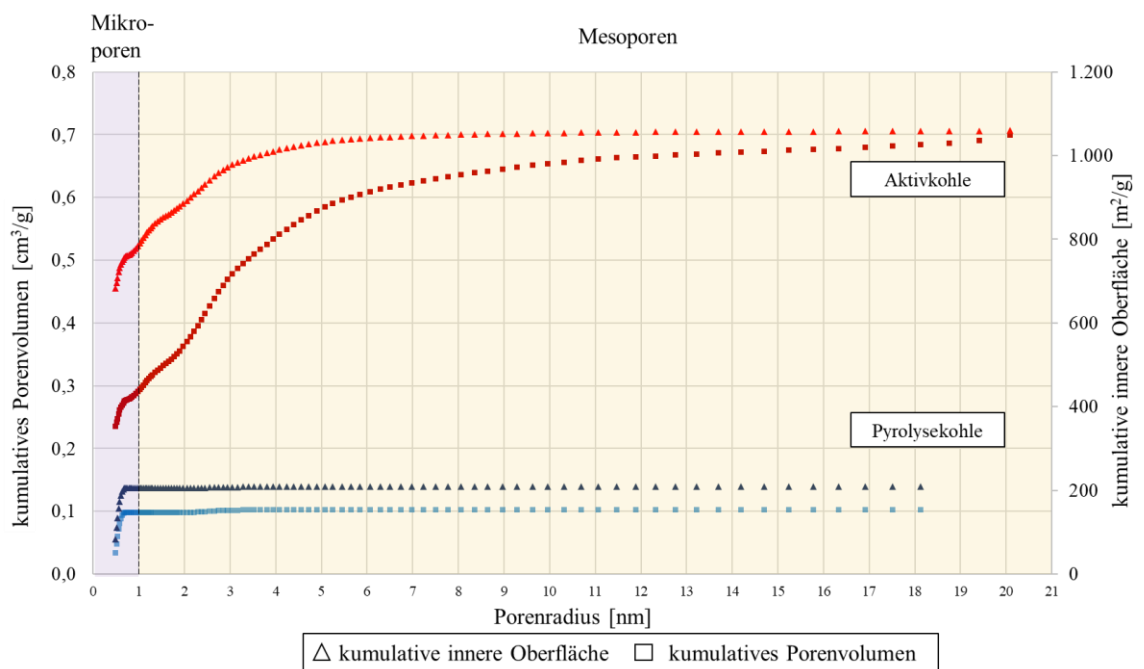


Abbildung 17: kumulative innere Oberfläche und kumulatives Porenvolumen von Aktivkohle und Pyrolysekohle. Bestimmung mittels BET-Analyse

3.7 Trockenmassevergleich der Biokohle-Rinderfestmistgemische

Um einschätzen zu können, ob Biokohle in der Lage ist die Feuchtigkeit des Rinderfestmistes zu absorbieren, werden in Tab. 9 die Trockenmassewerte vor Versuchsstart mit den Trockenmassewerten nach Versuchsende verglichen. Die Beimischung von Pyrolysekohle zu Rinderfestmist führt in den beiden Versuchsreihen 1 und 2 zu einer Steigerung des Trockenmassegehaltes. Anders verhält sich dies bei Versuchsreihe 3, in der Aktivkohle verwendet wurde. Dort ist der Trockenmassegehalt der Aktivkohle-Rinderfestmist Gemische nach Versuchsende geringer, nur die Beimischung von 5% Aktivkohle führt zu einer geringen Steigerung des Trockenmassegehaltes. Der pure Rinderfestmist weist bei Sommertemperatur nach Versuchsende einen geringeren Trockenmassegehalt auf (VR 1 und VR3). Bei Wintertemperatur (VR 2) ist der Trockenmassegehalt des Rinderfestmistes nach Versuchsende etwas höher als zu Versuchsstart.

Tabelle 9: Trockenmassevergleich der Biokohle-Rinderfestmist Gemische

		TM [g/kg FM] der Varianten					
		0	5	25	50	25o	100
VR 1	zu Versuchsstart*	276,2	281,4	299,4	317,2	299,4	450,5
	nach Versuchsende**	↓ 274,7	↑ 326,4	↑ 302,1	↑ 325,6	↑ 329,6	↑ 560,3
VR 2	zu Versuchsstart*	276,2	281,4	299,4	317,2	299,4	450,5
	nach Versuchsende**	↑ 281,6	↑ 285,3	↑ 335,8	↑ 350,2	↑ 324,8	↑ 610,8
VR3	zu Versuchsstart*	281,8	290,8	328,0	368,2	328,0	953,4
	nach Versuchsende**	↓ 277,7	↑ 292,3	↓ 308,5	↓ 360,2	↓ 305,2	↓ 945,5

*Berechnung anhand der Trockenmassewerte der Ausgangssubstrate

**Werte stellen den Mittelwert der Einzelmesswerte nach Versuchsende dar (n=4)

Varianten: Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 50 und 100 % TM
 25o = 25% Biokohleanteil oberflächlich appliziert
 VR 1: Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C)
 VR 2: Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C)
 VR 3: Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C)

3.8 Berechnung der Treibhauspotentiale

Wie in Tab. 10 deutlich wird, ist Biokohle unter bestimmten Bedingungen in der Lage klimarelevante Spurengase (CO₂, CH₄, N₂O) drastisch zu reduzieren. Besonders bei Sommertemperaturen (hier 23,5 °C) können durch Beimischung von Pyrolysekohle schon ab einem Kohleanteil von 5 % Emissionen reduziert werden. Die stärkste Minderung der Spurengas-Emissionen bewirkt die Beimischung von 25 % Pyrolysekohle. Wird Aktivkohle bei der gleichen Lagerungstemperatur verwendet, so können Emissionen ab einem Biokohleanteil von 25 % reduziert werden. Hier führt die Untermischung von 50 % Aktivkohle zu der stärksten Minderung der Emissionen. Bei Verwendung von Pyrolysekohle unter Wintertemperaturen (13 °C) führt eine oberflächliche Applikation (25o) oder ein Kohleanteil von 50 % zu einer Reduktion der Spurengase. Die Variante 25o bewirkt hier den stärksten Minderungseffekt.

Tabelle 10: Treibhauspotentiale der Varianten der drei Versuchsreihen

VR* BK-Anteil	CO ₂		CH ₄		N ₂ O		Σ CO ₂ -eq	THG-Reduktion
	MW		MW	CO ₂ -eq	MW	CO ₂ -eq		
	[%TM]	[kg/t FM _{Rindermist}]	[kg/t FM _{Rindermist}]	[kg CO ₂ -eq/t FM]	[kg/t FM _{Rindermist}]	[kg CO ₂ -eq/t FM]	[kg CO ₂ -eq/t FM]	[%]
1	0	5,33	2,63	65,78	6,93E-06	2,06E-03	71,11	0,00
	5	6,41	2,41	60,30	7,31E-06	2,18E-03	66,71	-6,18
	25	5,31	2,19	54,87	6,06E-06	1,81E-03	60,18	-15,37
	50	5,15	2,31	57,82	6,23E-06	1,86E-03	62,97	-11,45
	25o	4,88	2,48	62,07	6,42E-06	1,91E-03	66,95	-5,86
2	0	0,77	0,32	7,98	8,87E-07	2,64E-04	8,75	0,00
	5	1,41	0,30	7,50	1,06E-06	3,15E-04	8,91	1,84
	25	0,63	0,34	8,59	7,13E-07	2,13E-04	9,22	5,43
	50	0,42	0,21	5,22	3,98E-07	1,19E-04	5,64	-35,48
	25o	0,74	0,18	4,53	7,27E-07	2,17E-04	5,27	-39,76
3	0	4,12	2,18	54,43	4,85E-06	1,45E-03	58,56	0,00
	5	5,95	2,19	54,80	5,82E-06	1,74E-03	60,75	3,75
	25	4,83	1,43	35,84	2,66E-06	7,94E-04	40,67	-30,55
	50	2,09	1,21	30,21	2,32E-06	6,90E-04	32,31	-44,83
	25o	4,21	1,81	45,26	3,90E-06	1,16E-03	49,48	-15,51

* Versuchsreihe

4 Diskussion

Die Untersuchungen der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische fanden unter ausgewählten Bedingungen statt und entsprechen nur eingeschränkt den Verhältnissen in Stallanlagen. Das Stallklima wird u.a. durch die Aktion der Tiere, Luftwechselraten und Temperaturschwankungen geprägt. Da der Versuch unter Laborbedingungen durchgeführt wurde, konnten diese Einflüsse nicht berücksichtigt werden. Jedoch kann durch eine solche Versuchsanlage die Wirkung der Biokohle auf das Emissionsvermögen von Rinderfestmist und damit auch der Einfluss der Kohle auf Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen überprüft werden. Da der Mist im Stall bei einem Tiefstreuverfahren häufig Tage bis Wochen im Stall lagert und sich dort wie in Abb. 7 dargestellt anaerobe Zonen bilden, sind die anaeroben Prozesse dieser Stallhaltung von großer Bedeutung für die Treibhausgasbildung. Unter diesen Bedingungen entstehen vor allem Methan, Kohlenstoffdioxid und auch Lachgas.

4.1 Ursachen der verstärkten oder geminderten Emissionen

Die Spurengasanalysen dieses Versuches machen deutlich, dass die Lagerungstemperatur der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der emittierten Gasmengen und Spurengase hat. Bei niedriger Temperatur (Wintertemperatur, 13 °C) wird erwartungsgemäß deutlich weniger Gas freigesetzt als bei höherer Temperatur (Sommertemperatur, 23,5 °C). In diesem Versuch wurden Versuchsreihen bei zwei verschiedenen Inkubationstemperaturen durchgeführt, um jahreszeitliche Effekte zu erfassen (HARTUNG & MONTENY 2000). Die Vergärung von Biomasse, welche unter anaeroben Bedingungen stattfindet, wird stark von den Milieubedingungen der Umgebung beeinflusst. Eine wichtige Rolle dabei spielt die Temperatur. Die verschiedenen Bakteriengruppen bevorzugen unterschiedliche Temperaturbereiche und beeinflussen dadurch die Abbaugeschwindigkeit des Substrates. Bei höheren Temperaturen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die meisten Methanbakterien haben ihr Wachstumsoptimum im mesophilen Temperaturbereich bei 37 - 42 °C (FNR 2019). In dem Versuch von AMON ET AL. 2005, in dem Treibhausgasemissionen von Milchviehflüssigmist und Biogasflüssigmist mit und ohne Schwimmschichten über einen Zeitraum von 100 Tagen bei Winter- und

Sommertemperaturen gemessen wurden, konnte ebenfalls ein starker Einfluss der Temperatur auf Treibhausgasemissionen nachgewiesen werden. Dort lagen die Treibhausgasemissionen des Winterzeitraumes mit im Durchschnitt $15,2 \text{ CO}_2\text{-eq. m}^{-3}$ deutlich unter denen der Sommermonate mit im Durchschnitt $61,5 \text{ CO}_2\text{-eq. m}^{-3}$. Daher wurde der Rinderfestmist dieses Versuches bei 4°C gelagert, um stoffliche und gasförmige Verluste zu vermeiden.

Beim Vergleich der Varianten 0, 5, 25 und 50, welche dem prozentualen Trockenmasseanteil an Biokohle im Rinderfestmist-Biokohle-Gemisch entsprechen, fällt auf, dass bei 5% Biokohleanteil im Rinderfestmist-Biokohle-Gemisch die Gasmenge steigt, jedoch bei 25% und 50%-Biokohleanteil die Gasmenge sinkt. Folglich könnte geschlussfolgert werden, dass ein geringer Biokohleanteil fördernd auf die Mikroorganismen wirkt, ein höherer Biokohleanteil jedoch die Selbigen hemmt. Auch RÖDGER ET AL. 2014 fanden heraus, dass ein geringer Anteil von Biokohle, dort $\sim 2,4\%$ bezogen auf die eingesetzte Frischmasse, zu einer Steigerung der Biogasausbeute führt. Eine Erklärung dafür liefert die Untersuchung der Technischen Universität Graz in Zusammenarbeit mit der IPUS Mineral- & Umwelttechnologie GmbH, in welcher der Einfluss der Migulatorpartikel auf den Biogasprozess untersucht wurde. Im Rahmen der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Schaffung einer spezifischen Aufwuchsfläche zu einer Verbesserung der mikrobiellen Funktionalität und damit der mikrobiellen Diversität im Gärsystem führt. Es gibt jedoch eine Vielzahl möglicher weiterer Gründe für den Gasmehrertrag des Fermentationsprozesses. Ähnlich wie Aktivkohlen können Biokohlen als Molekularfilter dienen und Stör- bzw. Hemmstoffe aufnehmen und somit den Gärprozess stabilisieren. Metabolite, wie organische Säuren, Ammonium oder Schwefelwasserstoff, die in hohen Konzentrationen prozessschädigend wirken, könnten vorübergehend aufgenommen werden. Dies wird durch den Einsatz von Biokohle als Futtermittelzusatz in der Viehhaltung gestärkt (GERLACH 2012, SCHMIDT ET AL. 2016, QUICKER & WEBER 2016). Außerdem wird Aktivkohle als Zusatzstoff mit toxinbindender Wirkung in der Tier- und Humanmedizin eingesetzt. Der hohe Anteil an mineralischen Bestandteilen der Biokohle könnte die Versorgung der Mikroorganismen mit essenziellen Mikronährstoffen sichern, denn diese liegen zwar in ungelöster Form vor, können allerdings durch Konzentrationsgefälle dissoziiert werden und in bioverfügbare Formen übergehen (RÖDGER ET AL. 2014).

Die mit zunehmendem Biokohleanteil in den Rinderfestmist-Biokohle-Gemischen sinkenden Gasausbeuten sind womöglich dadurch zu erklären, dass Biokohle vermutlich ähnlich wie Aktivkohle eine antibakterielle Wirkung auf das Substrat ausübt, wenn eine bestimmte Konzentration der Biokohle im Substrat überschritten wird. So ist Biokohle in der Lage, Pathogene und deren Stoffwechselprodukte zu adsorbieren (SCHMIDT ET AL. 2016).

Daher kann aus diesem Versuch folgende Empfehlung abgeleitet werden: Wird Pyrolysekohle der Einstreu beigemischt, so ist diese Kohle bei Verwendung unter Sommertemperaturen in der Lage, die Emissionen des Rindermistes schon bei niedrigem Biokohleanteil zu senken. Um die stärkste Emissionsreduktion zu erreichen, sollte ein Biokohleanteil von 25% gewählt werden. Bei Wintertemperaturen sollte ein Biokohleanteil von über 25% gewählt werden, um Emissionen des Rindermistes zu reduzieren. Eine oberflächliche Applikation ist bei niedrigen Temperaturen am effektivsten. Wird bei Sommertemperaturen Aktivkohle der Einstreu beigemischt, dann sollte ein Kohleanteil von über 5% gewählt werden, um Emissionen zu senken. Eine Beimengung von 50% Aktivkohle bewirkt den stärksten Minderungseffekt (Abb. 18).

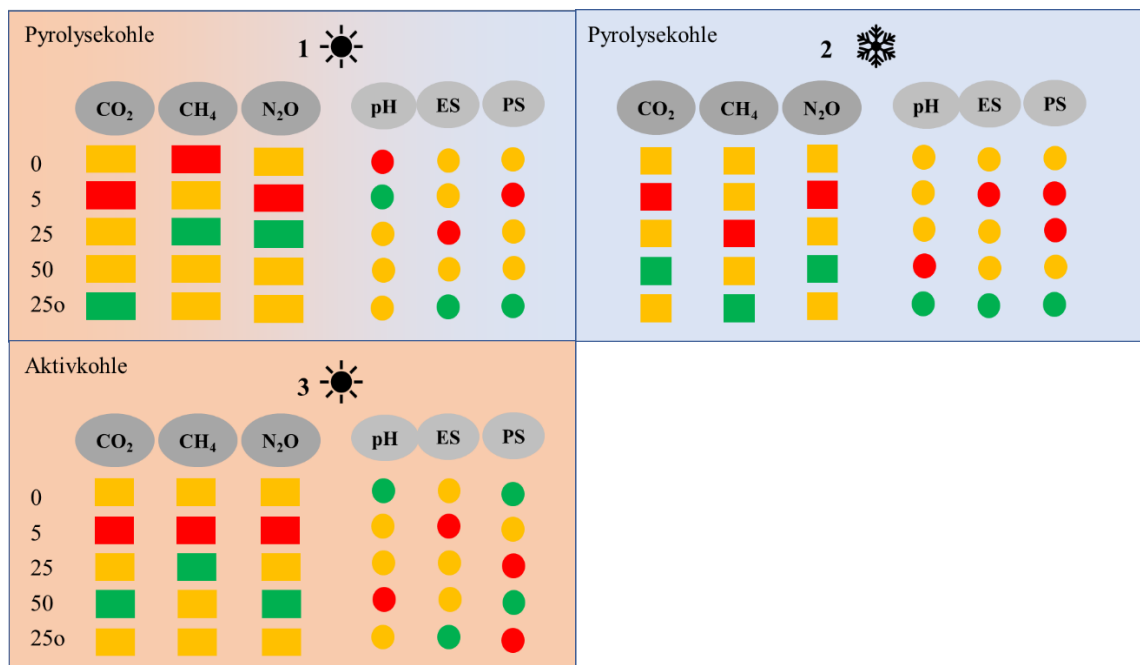


Abbildung 18: vereinfachte Darstellung der Ergebnisse, 1 = Versuchsreihe 1, 2 = Versuchsreihe 2, 3 = Versuchsreihe 3, ES = Essigsäure, PS = Propionsäure, Gemische mit einem

Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o (25% Biokohle oberflächlich appliziert), 50 %TM, grün = Minimum, rot = Maximum (Mittelwert, n=4)

Die Zusatzvariante 25o, in der ein Biokohleanteil von 25 % oberflächlich auf dem Mist appliziert wurde, konnte bei Sommertemperatur keinen signifikanten Effekt erzielen. Die ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Biokohle nicht mit dem Mist vermischt wurde und so Kontakt zwischen den Mikroorganismen und der Biokohle nur begrenzt möglich war. Diese Zusatzvariante (25o) bewirkte jedoch bei der bei Wintertemperatur durchgeführten Versuchsreihe 2 den stärksten Minderungseffekt der Spurengas-Emissionen (Abschn. 3.7 Tab. 9). Dieser Effekt ist womöglich auf die geringen Emissionen der Gemische bei niedrigen Temperaturen in Kombination mit einem Bedeckungseffekt der oberflächlich applizierten Biokohle zurückzuführen.

Weitere Einflussfaktoren sind vor allem auch der pH-Wert (FNR 2019), das C/N-Verhältnis (JINDO ET AL. 2012) und der TM-Gehalt des Substrates (AMON ET AL. 2005, HARTUNG & MONTENY 2000, AMON 1999, HÜTHER 1999).

Der pH-Wert des Rinderfestmistes, der gärrestbasierten Pyrolysekohle und auch der Aktivkohle liegt zu Versuchsbeginn im schwach basischen Bereich. Bei Betrachtung der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische wird deutlich, dass mit zunehmendem Biokohleanteil der pH-Wert überwiegend ansteigt (Abschn. 3.6 Abb. 14). Insgesamt betrachtet weisen die Rinderfestmist-Biokohle-Gemische einen pH-Wert in schwach basischen Bereich auf, welcher damit deutlich über dem Optimalbereich für acidogene Mikroorganismen und knapp über dem Optimalbereich für acedogene und methanogene Mikroorganismen liegt. Organische Säuren spielen eine entscheidende Rolle im Biogasbildungsprozess, denn sie sind ein Zwischenprodukt bei der Bildung von Biogas. Überschreitet die Bildungsgeschwindigkeit der Säuren die Kapazität der säureabbauenden Mikroorganismen, so steigt die Konzentration der Säuren an. Die Säuren akkumulieren solange, bis die Pufferkapazität des Substrates aufgebraucht ist und der pH-Wert absinkt. Bei fallendem pH-Wert wird der Säureabbau bei erhöhten Konzentrationen des undissoziierten Anteils der Säuren gehemmt (FNR 2016). In diesem Versuch sinken die Gärsäurekonzentrationen bei einem Biokohleanteil von über 5 % (Propionsäure, VR1) und von über 25 % (Essigsäure, VR1,2 und 3) ab. Dies ist eine weitere Erklärung für die geminderten Methan-Emissionen bei steigendem Biokohleanteil.

Der erhöhte pH-Wert der Biokohle, schafft ein Milieu, das zu einer Erhöhung der N₂O-Redukaseaktivität führt. Dadurch wird die Stickstoffbildung gefördert und ein höheres N₂/N₂O-Verhältniss wird induziert (CLOUGH ET AL. 2013). Durch den mikrobiellen Abbau organischer Substanz steigt der pH-Wert an, die C- und TM-Gehalte sinken jedoch ab (AMON ET AL. 2005). In diesem Versuch konnte diese Tendenz bei der Variante mit purem Rinderfestmist beobachtet werden. Da die Aktivkohle des Versuches zu etwa 100% und die Pyrolysekohle zu etwa 90% aus Kohlenstoff bestehen, steigen mit zunehmendem Biokohleanteil gleichfalls der C-Gehalt und der TM-Gehalt der Biokohle-Rindermist-Gemische an.

Das C/N-Verhältnis der Substrate ist für den Gasbildungsprozess wichtig. Mikroorganismen benötigen bestimmte Nährstoffe, um beispielsweise Enzyme zu bilden. Kohlenstoff ist der am meisten benötigte Nährstoff gefolgt von Stickstoff. Der Optimalbereich des C/N-Verhältnisses liegt für den Gasbildungsprozess zwischen 10 bis 30. Ist der Kohlenstoffanteil im Vergleich zum Stickstoffanteil zu hoch, liegt das Verhältnis oberhalb dieses Bereiches. Der vorhandene Kohlenstoff wird nicht vollständig umgesetzt, sodass die maximal mögliche Methanausbeute nicht erreicht wird (FNR 2016). In diesem Versuch wurden bei Rinderfestmist-Biokohle-Gemischen mit einem Biokohleanteil von mindestens 25% erhöhte C/N-Verhältnisse festgestellt, die überwiegend über dem Optimalbereich für methanogene Mikroorganismen liegen (Abschn. 3.6 Tab. 8). Durch den mit zunehmendem Biokohleanteil ebenfalls steigenden Kohlenstoffgehalt der Gemische wird die Methanbildung gehemmt. Wie auch in der Arbeit von CAYUELA ET AL. (2014) kann in diesem Versuch eine positive Beziehung zwischen C/N-Verhältnis des Substrates und der Reduktion von N₂O festgestellt werden. CAYUELA ET AL. (2014) vermutete, dass N₂O-Emissionen verringert werden können, wenn das C/N-Verhältnis ≥ 30 liegt. Dies konnte in diesem Versuch überwiegend bestätigt werden.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist der Trockenmassegehalt des Substrates. Mikroorganismen benötigen Wasser, um zu wachsen und sich zu vermehren (FRITSCH 2016). Ist der Trockenmassegehalt hoch, so ist die Aktivität der Mikroorganismen dementsprechend gemindert, sodass weniger emittiert wird. In diesem Versuch kann mehrheitlich ein Anstieg des Trockenmassegehaltes mit zunehmendem Biokohleanteil

beobachtet werden (Abschn. 3.6 Tab. 8). Die Emissionen der Rindermist-Biokohlegemische sinken weitestgehend mit steigendem Biokohleanteil, was u.a. auf den steigenden TM-Gehalt zurückzuführen ist. Der Trockenmassevergleich der Biokohle-Rinderfestmist Gemische vor Versuchsstart und nach Versuchsende Tab. 9 Abschn. 3.7 macht deutlich, dass die Beimischung von Pyrolysekohle zu einer Steigerung der Trockenmassegehalte der Gemische führt. Die Beimischung von Aktivkohle führt jedoch zu einer Senkung der Trockenmasse der Aktivkohle-Rinderfestmist Gemische. Dementsprechend führt also die Beimischung von Pyrolysekohle zu einer Feuchtigkeitsabgabe, wodurch die Aktivität der Mikroorganismen gemindert wird. Dies spiegelt sich ebenfalls in dem reduzierten Emissionsvermögen der Pyrolysekohlegemische, insbesondere unter Sommertemperatur, wieder. Die Beimischung von Aktivkohle zu Rinderfestmist bewirkt dagegen überwiegend eine Zunahme der Feuchtigkeit der Aktivkohle-Rinderfestmist Gemische. Die Referenzkohle (Aktivkohle) weist eine sehr große Gesamtoberfläche und einen sehr hohen Trockenmassegehalt auf. Sie besitzt sehr gute Adsorptionseigenschaften, weshalb diese in der Lage ist, Feuchtigkeit aus der Umgebung in höherem Grade aufzunehmen, im Vergleich zu Pyrolysekohle. Die Pyrolysekohle besaß zu Versuchsstart einen wesentlich geringeren Trockenmassegehalt und gab die Feuchtigkeit innerhalb der Inkubationszeit ab.

Bei Betrachtung der täglichen kumulierten Spurengasraten der drei Versuchsreihen (Abschn.3.1 Abb. 9) fällt auf, dass innerhalb der ersten 2 Versuchstage am meisten emittiert wird. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von CHOWDHURY ET AL. 2014. Dort wurde ein Kompostierversuch unter Verwendung von Rindergülle und Legehennenmist bei einer Temperatur von 22,6 bis 24,7°C über 31 Tage durchgeführt und CH₄-, N₂O-, CO₂- und NH₃-Emissionen gemessen und analysiert. Die Variante 100 (100% Biokohleanteil) weist in allen drei Versuchsreihen dieses Versuches minimale Gasflüsse auf, welche auf den Resteinfluss des Luftdrucks im Labor zurückzuführen sind. Mit sinkendem Luftdruck steigt die gemessene emittierte Gasmenge an, mit steigendem Luftdruck sinkt die gemessene Gasmenge. Dies entspricht dem Gesetz von Boyle-Mariotte, welches besagt, dass der Druck idealer Gase bei konstanter Temperatur und Stoffmenge umgekehrt proportional zum Volumen ist.

Ein Vergleich der Treibhausgasemissionswerte gestaltet sich in vielen Bereichen äußerst schwierig, da Emissionsraten, welche aus Literaturquellen entnommen werden können, große Variationen aufweisen. Dies liegt vor allem an den vielfältigen Einflussfaktoren, wie beispielsweise Temperatur und Substratart, welche sich auf die Treibhausgasbildung auswirken (HARTUNG & MONTENY 2000).

Da die Adsorptionskapazität von Pflanzenkohlen insbesondere von der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung abhängt, wurden in diesem Versuch u.a. diese Parameter der zwei Biokohletypen, Pyrolysekohle und Aktivkohle, untersucht. Die Aktivkohle des Versuchs besitzt mit $975 \text{ m}^2/\text{g}$ eine sehr große Gesamtoberfläche, die Pyrolysekohle dagegen hat mit $163 \text{ m}^2/\text{g}$ einen deutlich geringeren Wert (Abb. 19). Um die Ergebnisse einzuordnen und mit anderen Rohstoffen der Literatur zu vergleichen, wurde die folgende Abbildung erstellt.

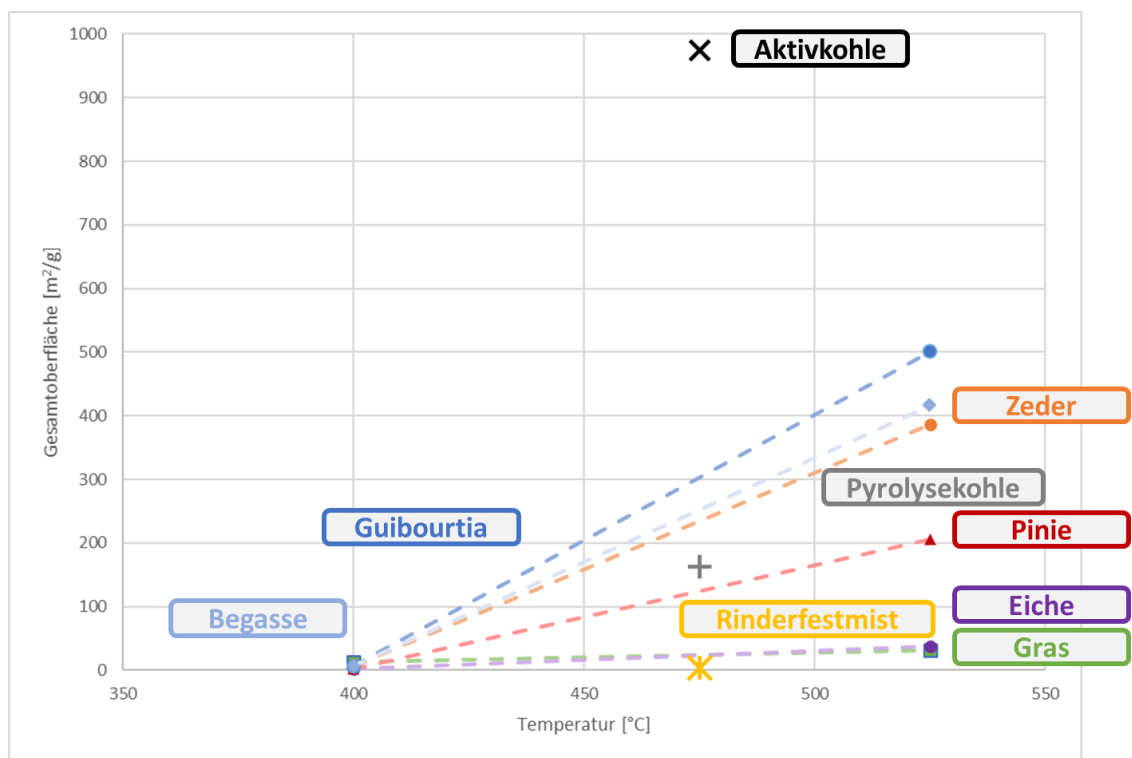


Abbildung 19: Gesamtoberfläche verschiedener Biomassekarbonisate, sowie Rinderfestmist, Aktivkohle und Pyrolysekohle des Versuches. Guibourtia bezeichnet eine Pflanzengattung immergrüner Laubbaumarten aus der Familie der Hülsenfrüchtler, die in Afrika und Amerika heimisch sind. BET-Messung mit N_2 . (verändert nach ZIMMERMANN 2010)

Die Ergebnisse der BET-Analysen (Abb. 17) zeigen deutlich, dass die in diesem Versuch gewählte Aktivkohle, durch ihre sehr guten Adsorptionseigenschaften, sehr gut als Referenzkohle geeignet ist. Die Aktivkohlebeimischung kann die Emissionen des Rindermistes erwartungsgemäß am stärksten senken. Allerdings kommt es bei einer Beimischung von 5 % Aktivkohle zum Rinderfestmist zu einer Steigerung der Emissionen. Dieser Effekt tritt bei der Beimischung von Pyrolysekohle nicht auf. Hier ist die Reduktion der Emissionen vergleichsweise geringer, jedoch werden die Emissionen bei allen Varianten gesenkt. Dies gilt für den Vergleich der zwei Biokohletypen unter Sommertemperaturen.

Ein praxisrelevanter wirtschaftlicher Faktor für landwirtschaftliche Betriebe ist vor allem auch der Kostenfaktor der benötigten Rohstoffe. Aktivkohle ist ein sehr kostenintensiver Rohstoff. Die Preise für Pyrolysekohle schwanken sehr stark und können je nach Ausgangssubstrat und Eigenschaften ebenfalls sehr hoch ausfallen. Allerdings gibt es die Möglichkeit Pyrolysekohle betriebsintern herzustellen. Reststoffe, wie Biogas-Gärrest und Holz, könnten zu Pyrolysekohle verarbeitet werden. Diese Biokohle kann dann im weiteren Verlauf in den Stall eingebracht werden, um Emissionen zu senken.

Dieser Versuch konnte zeigen, dass die Beimischung von Pyrolysekohle zu Rinderfestmist Emissionen des Rinderfestmistes reduzieren kann.

4.2 Praktische Relevanz der Ergebnisse und weiterer Forschungsbedarf

Das Schließen von Stoffkreisläufen und der Schutz der Umwelt ist ein sehr brisantes, komplexes und hochaktuelles Thema. Biokohle besitzt ein hohes Potential zur Senkung von Spurengas-Emissionen (OK ET AL. 2016, RONDON ET AL. 2005), und kann aus pflanzlichem Material gewonnen werden. Neben vielen positiven Eigenschaften, wie toxinbindende Wirkung, Verbesserung des Stallklimas und antibakterielle Wirkung (SCHMIDT ET AL. 2016), bietet der Einsatz von Biokohle eine Möglichkeit, Emissionen aus der Tierhaltung zu senken und lokale Stoffkreisläufe zu schließen. So könnten auch in dezentralen, kleineren Betrieben vor Ort gemeinsam Anlagen genutzt werden. Das Stallmist-Biokohle-Gemisch kann im Anschluss als hochwertiger Dünger, der mit Nährstoffen angereichert ist, genutzt werden. Andernfalls kann dieses Gemisch zur Biogasgewinnung (wobei der Biokohleanteil nicht über 5% der Trockenmasse des

Substrates liegen sollte) oder auch zur Kompostierung eingesetzt werden. Auf der anderen Seite könnten Überschüsse vermarktet werden.

Viele Studien zum Thema Biokohleapplikation und Gasemissionen wurden in der Vergangenheit bereits durchgeführt. Diese weisen jedoch unterschiedliche und teilweise gegensätzliche Ergebnisse auf. Die Wirkung von Pyrolysekohle auf Emissionen des Rinderfestmistes wurde bisher nicht untersucht.

Da die Wirkung der Biokohlen von vielen Faktoren abhängt, gilt es diese differenziert zu betrachten. Daher wurde dieser Versuch unter Laborbedingungen durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse ließen sich durch weitere Untersuchungen ergänzen. Beispielsweise könnte der Einfluss der Tiere, der Luftwechselraten und der Temperaturschwankungen auf das Emissionsverhalten von Rinderfestmist-Biokohle-Gemischen untersucht werden. Dazu müsste dieser Versuch in einer Stallanlage durchgeführt werden, wobei die Emissionsmessungen durch kontinuierliche Zu- und Abluftmessungen der Stallluft erfolgen könnten (KTBL 2013).

In diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass ein Biokohleanteil von 5% im Rinderfestmist zu einer Steigerung der Emissionen führte. Ein Biokohleanteil von 25% führte jedoch zu einer Senkung der Emissionen. Daher ist der Bereich mit einem Biokohleanteil zwischen 5% und 25% von großem Interesse. Eine mögliche Abstufung des Biokohleanteil könnte beispielsweise die Messung von Emissionen von Rinderfest-Biokohle Gemischen mit einem Biokohleanteil von 10%, 15% und 20% sein.

4.3 Fehlerbetrachtung

Da Stallmist ein sehr heterogenes Material ist (BOSS ET AL. 1997, KRIEGER ET AL. 2014), ist die Standardabweichung der 4 Wiederholungen der einzelnen Varianten teilweise relativ hoch. Dies war zu erwarten, denn eine maschinelle Homogenisierung des Materials war nicht möglich. Die Trocknung und anschließende Mahlung des Materials, hätte sich deutlich auf die Mikroorganismenaktivität auswirken können. Ein mechanisches Rühren des Rinderfestmistes ist aufgrund des hohen Strohanteils des Rinderfestmistes nicht möglich, da dieser dazu neigt, sich um die Rührwerkelemente zu

wickeln. Die statistische Analyse der Ausgangssubstrate dieses Versuches zeigte hier, dass diese statistisch homogen, also gleichartig in ihrer Zusammensetzung, sind.

Da die Kapazitäten nicht ausreichend gegeben waren, mussten die drei Versuchsreihen nacheinander stattfinden. Der Rinderfestmist des Versuches wurde bei 4 °C gelagert, um eine gleichartige Nährstoffzusammensetzung des Mistes zu garantieren. Die unterschiedliche Lagerdauer des Ausgangsstoffes scheint jedoch einen Einfluss auf die Höhe der Emissionen zu haben. Um diesen Lagerungseinfluss zu umgehen, müssten die Versuchsreihen zeitgleich stattfinden.

5 Schlussfolgerungen

Aus dieser Arbeit wird ersichtlich, dass gärrestbasierte Pyrolysekohle, welche mit Rinderfestmist vermischt wurde, in der Lage ist Emissionen zu senken. Da dieser Versuch unter Laborbedingungen durchgeführt wurde, konnte das Adsorptionsvermögen der Pyrolysekohle, vermischt mit Rinderfestmist, genauer analysiert werden. Aktivkohle wurde als Referenzkohle verwendet. Über das Adsorptionsvermögen von Aktivkohle ist im Vergleich zur Pyrolysekohle deutlich mehr bekannt. Sie weist eine wesentlich größere innere Oberfläche auf, und ist in der Lage Schadgase zu adsorbieren. Daher wird Aktivkohle beispielsweise zur Rauchgasreinigung eingesetzt (QUICKER & WEBER 2016). Wie in diesem Versuch deutlich zu erkennen ist, ist das Adsorptionsverhalten der Pyrolysekohle und das Emissionsverhalten des Rinderfestmistes stark temperaturabhängig. Die gärrestbasierte Pyrolysekohle dieses Versuches konnte die Treibhausgasemissionen des Rinderfestmistes bei Sommertemperatur reduzieren. Die Beimengung der Pyrolysekohle zu Rinderfestmist bei Wintertemperatur führte dagegen zunächst, bei einer Konzentration von 5 % und 25 % Pyrolysekohle im Rinderfestmist, zu einer Steigerung der Emissionen. Ein Pyrolysekohleanteil von 50 % und die oberflächliche Applikation der Kohle reduzierten die Emissionen des Rinderfestmistes jedoch. Den größten Anteil der Emissionen macht in diesen anaeroben Lagerungsversuch das Spurengas Methan aus (gemessen in CO₂-eq), der geringste Anteil entfiel auf das Spurengas Distickstoffmonoxid (Lachgas). Eine Reduktion der Spurengasemissionen tritt bei Sommertemperaturen ab einer Biokohlekonzentration von 25 % auf. Bei Wintertemperaturen wurde eine Emissionsreduktion bei einer Pyrolysekohlekonzentration von 50 % erzielt, sowie bei der oberflächlichen Applikation von 25 % Pyrolysekohle.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf das Emissionsverhalten der Rinderfestmist-Biokohle-Gemische ist der pH-Wert. Mit zunehmendem Biokohleanteil steigt der pH-Wert der Gemische, bis auf wenige Ausnahmen, an. Dementsprechend müsste die Konzentration der Gärsäuren der Varianten mit steigendem Biokohleanteil sinken. In diesem Versuch zeigt sich jedoch, dass der Essig- und Propionsäuregehalt bis zu einem Biokohleanteil von 25 % zumeist ansteigt. Erst bei einer Biokohlekonzentration von 50 % sinkt der Gärsäuregehalt bei nahezu allen Versuchsreihen. Man kann also davon

ausgehen, dass Pyrolysekohle eine hemmende Wirkung auf acetogene und methanogene Mikroorganismen hat, vor allem bei warmen Temperaturen und einer Biokohlekohlekonzentration von 50%. Um eine genaue Aussage über die Wirkung der Pyrolysekohle auf die Mikroorganismenkulturen des Rinderfestmistes treffen zu können, müsste eine genaue Identifizierung der Mikroorganismen zu Beginn und Ende des Versuches erfolgen. Jedoch kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit geschlossen werden, dass die Beimengung von Pyrolysekohle zu Rinderfestmist insbesondere Methanemissionen, aber auch Lachgas- und Kohlenstoffdioxidemissionen senken kann.

6 Zusammenfassung

In diesem Laborversuch, wurde der Einfluss der gärrestbasierten Pyrolysekohle auf das Emissionsvermögen des Rinderfestmistes, im speziellen Methan, Kohlenstoffdioxid und Lachgas unter anaeroben Bedingungen untersucht. Dazu wurde Pyrolysekohle in unterschiedlich hohen Konzentrationen mit dem Rinderfestmist vermischt und über einen Zeitraum von 14 Tagen bei Sommertemperaturen und Wintertemperaturen inkubiert. Als Referenzkohle wurde Aktivkohle verwendet. Eine zusätzliche Variante wurde durchgeführt, bei der 25 % Kohle oberflächlich appliziert wurde. Neben der Untersuchung der klimarelevanten Spurengasemissionen der inkubierten Rinderfestmist-Biokohle-Gemische wurden ebenfalls stoffliche Eigenschaften der Gemische analysiert und interpretiert. In diesem Versuch konnte festgestellt werden, dass der pH-Wert der Gemische mit zunehmendem Biokohleanteil, bis auf wenige Ausnahmen, ansteigt. Die in diesem Laborversuch erzielten Ergebnisse bestätigen, dass gärrestbasierte Pyrolysekohle, welche mit Rinderfestmist vermischt wurde, in der Lage ist Emissionen zu senken. Die stärkste Emissionsreduktion konnte die Variante mit einem Pyrolysekohleanteil von 25 % bei Sommertemperaturen erzielen. Wurde dem Rinderfestmist bei Wintertemperaturen ein geringer Anteil von 5 % oder 25 % an Pyrolysekohle untergemischt, so führte dies zu einer Steigerung der Spurengasemissionen. Erst ein Pyrolysekohleanteil von 50 % bewirkte bei kalten Temperaturen eine Emissionsminderung. Die oberflächliche Applikation der Pyrolysekohle erzielte hier den stärksten Minderungseffekt, welcher auf einen Deckenbildungseffekt in Verbindung mit sehr geringen Emissionen zurückzuführen ist. Anhand dieses Laborversuches konnte gezeigt werden, dass Pyrolysekohle ein geeignetes nachhaltiges Produkt ist, welches unter bestimmten Bedingungen in der Lage ist, klimarelevante Spurengasemissionen in der Rinderhaltung zu senken. Damit könnte ein wichtiger Beitrag zur Minderung klimarelevanter Emissionen geleistet werden.

Abstract

In this laboratory experiment, the influence of digestate-based biochar on the emission capacity of solid cattle manure, specifically methane, carbon dioxide and nitrous oxide, was investigated under anaerobic conditions. For this purpose, biochar was mixed with

the solid cattle manure in different concentrations and incubated over a period of 14 days at summer and winter temperatures. Activated charcoal was used as the reference charcoal. An additional variant was carried out in which 25 % biochar was applied superficially. In addition to investigating the climate-relevant trace gas emissions of the incubated solid cattle manure-biochar mixtures, the material properties of the mixtures were also analysed and interpreted. In this experiment, it was found that the pH value of the mixtures increases with increasing biochar content, with a few exceptions. The results obtained in this laboratory test confirm that digestate-based biochar mixed with solid cattle manure can reduce emissions. The strongest emission reduction was achieved by the variant with a biochar content of 25 % to summer temperatures. If a small proportion of 5 % or 25 % of biochar was mixed with the solid cattle manure at winter temperatures, this led to an increase in trace gas emissions. Only a biochar proportion of 50 % caused a reduction in emissions at cold temperatures. The superficial application of the biochar achieved the strongest reduction effect here, which can be attributed to a blanket formation effect in connection with very low emissions. This laboratory trial showed that biochar is a suitable sustainable product which, under certain conditions, can reduce climate-relevant trace gas emissions in cattle farming. This could make an important contribution to reducing climate-relevant emissions.

Literaturverzeichnis

- Amon, B. (1999). NH₃-, N₂O- und CH₄-Emissionen aus der Festmistverfahrenskette Milchviehanbindehaltung; Stall - Lagerung - Ausbringung. *Dissertation. Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Land-, Umwelt- und Energietechnik, In: Verein deutscher Ingenieure, Max-Eyth-Gesellschaft (Eds.), MEG Schrift Nr. 331.*
- Amon, B., Kryvoruchko, V., Amon, T., & Boxberger, J. (2005). Lagerung von Milchviehflüssigmist-Wirkung der Abdeckung auf NH₃-, N₂O- und CH₄-Emissionen. *60 Landtechnik*, S. 216-217.
- Angst, T., Six, J., Reay, D., & Sohi, S. (2014). Impact of pine chip biochar on trace greenhouse gas emissions and soil nutrient dynamics in an annual ryegrass system in California. *Agriculture, ECosystems and Environment 191*, S. 17-26.
- Ansyco GmbH. (2011). GASMET FT-IR Analysatoren - Bedienungsanleitung Software Calcmet Version 11.11 Allgemein. Karlsruhe, Deutschland.
- Baumgarten, A. (2017). *Biokohle – Potential und Grenzen der Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft*. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Bruun, E., Müller-Ströver, D., Ambus, P., & Hauggaard-Nielsen, H. (2011). Application of biochar to soil and N₂O emissions: Potential effects of blending fast-pyrolysis biochar with anaerobically digested slurry. *European Journal of Soil Science 62*, S. 581-589.
- Cantrell, K., Hunt, P., Uchimiya, M., Novak, J., & Ro, K. (2012). Impact of pyrolysis temperature an manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology 107*, S. 419-428.

- Cayuela, M., van Zwieten, L., Singh, B., Jeffery, S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. (2014). *Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis*. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 191: 5-16.
- Chadwick, D. (February 2005). Emissions of ammonia, nitrous oxide and methane from cattle manure heaps: effect of compaction and covering. *Atmospheric Environment Volume 39, Issue4*, S. 787-799.
- Chowdhury, M. A., de Neergaard, A., & Stoumann Jensen, L. (2014). Potential of aeration flow rate and bio-char addition to reduce greenhouse gas and ammonia emissions during manure composting. *Chemosphere* 97, S. 16-25.
- Clough, T. J., Condon, L. M., Kammann, C., & Müller, C. (2013). A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics. *Agronomy* 3(2), S. 275-293.
- Conte, P., Marsala, V., De Pasquale, C., Bubici, S., Valagussa, M., Pozzi, A., & Alonzo, G. (2013). Nature of water-biochar interface interactions. *GCB Bioenergy* 5. S. 116-121.
- Dicke, C., Lühr, C., Ellerbrock, R., Mumme, J., & Kern, J. (2015). Effect of Hydrothermally Carbonized Hemp Dust on the Soil Emissions of CO₂ and N₂O. *BioResources* 10 (2), S. 3210-3223.
- Dickinson, D., Balduccio, L., Buysse, J., Ronsse, F., Van Huylenbroeck, G., & Prins, W. (2015). *Cost-benefit analysis of using biochar to improve cereals agriculture*. doi: 10.1111/gcbb.12180: GCB Bioenergy.
- Dunkl, I. (18. 02. 2020). *Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen*.
Von <http://www.sediment.uni-goettingen.de/staff/dunkl/software/pep-grubbs.pdf>
abgerufen
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). (2016). *LEITFADEN BIOGAS - Von der Gewinnung zur Nutzung*. Von www.fnr.de:
http://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Leitfaden_Biogas_web_V01.pdf abgerufen

- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). (23. 09 2019). Von <https://biogas.fnr.de/gewinnung/gaerbiologie/prozessgroessen/> abgerufen
- Fritsche, O. (2016). *Kompaktwissen Biologie: Mikrobiologie*. Mühlhausen, Deutschland: Springer-Verlag Berlin Heidelberg .
- Gattinger, A. (2014). *Boden als Quelle und Senke für Methan und Lachgas – Rolle der Bodenbakterien*. Uni Basel: FiBL Forschungsinstitut für biologischen Landbau.
- Gerlach, A. (1/2012). *Pflanzkohle in der Rinderhaltung*. Ithaka Journal .
- Glaser, B., & Birk, J. (2012). State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82, S. 39–51.
- Graedel, T., & Crutzen, P. J. (1994). *Chemie der Atmosphäre; Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg Berlin Oxford.
- Hartung, E., & Monteny, G.-J. (2000). Emission von Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) aus der Tierhaltung. *Agrartechnische Forschung* 6 Heft 4, S. 62-69.
- Hobbs, P. V. (2000). *Introduction to Atmospheric Chemistry - A Companion Text To Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences*. United States of America: Cambridge University Press.
- Homagain, K., Shahi, C., Luckai, N., & Sharma, M. (2016). *Life cycle cost and economic assessment of biochar-based bioenergy production and biochar land application in Northwestern Ontario, Canada*. DOI 10.1186/s40663-016-0081-8: *Forest Ecosystems* 3:21.
- Hüther, L. (1999). *Entwicklung analytischer Methoden und Untersuchung von Einflussfaktoren auf Ammoniak-, Methan- und Distickstoffmonoxidemissionen aus Flüssig- und Festmist*. Braunschweig: Dissertation, Sonderheft 200, Landbauforschung Völkenrode ISBN 3-933140-22-6.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2007A). *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working*.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2007B). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2019). *Chapter 6: Radiative Forcing of Climate Change*. Von Third Assessment Report, Working Group I: The Scientific Basis, Kapitel 6.3.1, Carbon Dioxide: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-06.pdf> abgerufen
- Jindo, K., Sánchez-Monedero, M. A., Hernández, T., García, C., Furukawa, T., Matsumoto, K., . . . Bastida, F. (2012). Biochar influences the microbial community structure during manure composting with agricultural wastes. *Science of the Total Environment* 416, S. 476-481.
- Kammann, C., Schmidt, H., Messerschmidt, N., Linsel, S., Steffens, D., Müller, C., . . . Joseph, S. (2015). Plant growth improvement mediated by nitrate capture in cocomposted biochar. *Scientific Reports* 5.
- Karhu, K., Mattila, T., Bergström, I., & Regina, K. (2011). Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and waterholding capacity- Results from a shortterm pilot field study. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 140.
- Kasang, D. (08 2019). www.bildungsserver.hamburg.de. Von Treibhausgase-Einleitung und Übersicht, Tab. 1: <https://bildungsserver.hamburg.de/treibhausgase/2051680/einleitung/> abgerufen
- Kopinke, P. D.-D. (23. 03 2018). *Helmholtz Zentrum für Umweltforschung UFZ*. Von Hydrothermale Carbonisierung: <https://www.ufz.de/index.php?de=37433> abgerufen
- Krieger, J., Fischer, N., & Ellmer, F. (2014). Humusreproduktionsleistung verschiedener Gärprodukte aus Biogasanlagen auf einem anlehmigen Sandboden. *Mitt. Ges. Pflanzenbauwiss.* 26, 70-71.

Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. (KTBL). (2013).

Von

https://www.ktbl.de/fileadmin/user_upload/Allgemeines/Download/EmiDaT/Messprotokoll-geschlossener-Stall.pdf abgerufen

Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung (LVLF).

(2009). Hinweise zur Probenahme von Boden, Pflanzen und Düngemitteln.

Landwirtschaft, Band 10, Heft XI des Landesamtes für Verbraucherschutz,

Landwirtschaft und Flurneuordnung, S. 34-36.

Liu, X.-y., Qu, J.-j., & Li, L.-q. (2012). Can biochar amendment be an ecological engineering technology to depress N₂O emission in rice paddies?- A cross site field experiment from South China. *Ecological Engineering* 42.

Lofthfield, N., Flessa, H., Augustin, J., & Beese, F. J. (1997). Automated gas chromatographic system for rapid analysis of the atmospheric trace gases methane, carbon dioxide, and nitrous oxide. *Journal of Environmental Quality* 26, 560–564.

Mukherjee, A., & Lal, R. (2013). Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions. *Agronomy* 3, S. 313-339.

Mukome, F., Six, J., & Parikh, S. (2013). The effects of walnut shell and wood feedstock biochar amendments on greenhouse gas emissions from a fertile soil. *Geoderma* 200.

Nelissen, V., Saha, B., Rysschaert, G., & Boeckx, P. (2014). Effect of different biochar and fertiliser types on N₂O and NO emissions. *Soil Biology and Biochemistry* 70, S. 244-255.

Ok, Y. S., Uchimiya, S. M., Chang, S. X., & Bolan, N. (2016). Biochar: production, characterization and applications. Taylor & Francis Group, LLC.

Oltmanns, M., Müller-Lindenlauf, M., & Raupp, J. (2004). Konsequenzen der Mistaufbereitung für die Emission klimarelevanter Gase. *Mitt. Ges. Pflanzenbauwiss.* 16, S. 161-162.

- Quantachrome Corporation. (2008). Von https://www.alfatest.it/public/files/QuadratorbSI_Brochure.pdf abgerufen
- Quicker, P., & Weber, K. (2016). *Biokohle- Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten*. Wiesbaden: Springer Vieweg.
- Raven, P. H., Evert, R. F., & Eichhorn, S. E. (2006). *Biologie der Pflanzen. 4. Auflage*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Rödger, J.-M., Ganagin, W., Krieg, A., Roth, C., & Loewen, A. (2014). *Steigerung des Biogasertrages durch die Zugabe von Pflanzenkohle*. Müll und Abfall 9-13. Berlin: Copyright Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. KG.
- Rondon, M., Ramirez, J., & Lehmann, J. (2005). Charcoal additions reduce net emissions of greenhouse gases to the atmosphere. Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases & Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry. Baltimore.
- Rubasinghege, G., Spak, S., Stanier, C., Carmichael, G., & Grassian, V. (2011). Abiotic mechanism for the formation of atmospheric nitrous oxide from ammonium nitrate. *Environmental Science and Technology* 45, S. 2691-2697.
- Schieder, D., Gronauer, A., Leuhn, M., Bayer, K., Beck, J., Hiepp, G., & Binder, S. (2010). *Prozessmodell Biogas*. Biogas Forum Bayern, Nr. III – 3/2010.
- Schmidt, H., Pandit, B., Martinsen, V., Cornelissen, G., Conte, P., & Kammann, C. (2015). Fourfold Increase in Pumpkin Yield in Response to Low-Dosage Root Zone Application of Urine-Enhanced Biochar to a Fertile Tropical Soil. *Agriculture* 5, S. 723-741.
- Schmidt, H.-P., Kammann, C., Gerlach, A., & Gerlach, H. (2016). *Der Einsatz von Pflanzenkohle in der Tierfütterung*. Arbaz, Switzerland,: Ithaka-Journal.
- Selzer, M. (2016). Nitratreduktion, Denitrifikation und Dissimilatorische Nitritreduktion zu Ammonium in Grünland- und Waldböden: Populationen und Einflussfaktoren. *Dissertation, Universität Bayreuth*.

Simon, J. (2002). Enzymology and bioenergetics of respiratory nitrite ammonification. *FEMS Microbiol Rev* 26, 285-309.

Teichmann, I. (2014). *Klimaschutz durch Biokohle in der deutschen Landwirtschaft: Potentiale und Kosten*. DIW-Wochenbericht, ISSN 1860-8787, Vol. 81, Iss. 1/2.

TOSS Intelligente Meßtechnik und Automatisierung GmbH. (2013). *Dokumentation - Biogas – Volumenstrommessung BGmess 2.0*. 14469 Potsdam/Bornim.

Umweltbundesamt (UBA). (2013). Von <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/internationale-eu-klimapolitik/kyoto-protokoll#textpart-2> abgerufen

Umweltbundesamt (UBA). (2016). *Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer „veränderter“ Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die CSequestrierung in Böden*. ISSN 1862-4804, Dessau-Roßlau.

Umweltbundesamt (UBA). (30. 07. 2018). *Beitrag der Landwirtschaft zu den Treibhausgas-Emissionen*. Von <https://www.umweltbundesamt.de/daten/landforstwirtschaft/beitrag-der-landwirtschaft-zu-den-treibhausgas#textpart-1> abgerufen

Umweltbundesamt (UBA). (2019A). *Nationale Treibhausgas-Inventare 1990 bis 2017 (Stand 01/2019) und Zeitnahschätzung für 2018 aus UBA Presse-Information 09/2019 (korrigiert)*. Von <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland#textpart-5> abgerufen

Umweltbundesamt (UBA). (2019B). *Nationales Treibhausgasinventar 2019, 11/2018 (v. 1.0) Schätzung: Presseinformation 09/2019*.

Umweltdatenbank. (10. 02 2019). Von Das Umwelt-Lexikon: <https://www.umweltdatenbank.de/cms/lexikon/48-lexikon-v/1286-vergaerung.html> abgerufen

- Uzoma, K., Inoue, M., Andry, H., Fujimaki, H., Zahoor, A., & Nishihara, E. (2011). Effect of cow manure biochar on maize productivity und sandy soil condition. *Soil Use and Management* 27, S. 205-212.
- Verhoeven, E., & Six, J. (2015). Biochar does not mitigate fieldscale N₂O emissions in a Northern California vineyard: An assesement across two years. *Agriculture, Ecosystem and Environment* 191, S. 27-38.
- Warlo, H., Ruf, J., Schack-Kirchner, H., & Holweg, C. (2015). *Gülleanwendung auf Grünland: Einfluss von Pflanzenkohlen auf Stickstoffverluste und Gerüche*. ba denova Innovationsfonds-Projekt 2013-05.
- Webb, J., Sommer, S., Kupper, T., Groenestein, K., Hutchings, N., Eurich-Menden, B., . . . Amon, B. (08. August 2011). Emissions of Ammonia, Nitrous Oxide and Methane During the Management of Solid Manures. *Sustainable Agriculture Reviews book series (SARV, volume 8)*, S. Agroecology and Strategies for Climate Change pp 67-107.
- Wrage, N., Velthof, G., Van Beusichern, M., & Oenema, O. (9. 11 2001). Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry* 33, S. 1723-1732.
- Zimmermann, A. (2010). Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratoy-Produced Black Carbon (Biochar). *Environmental Science and Technology* 44, S. 1295–1301.
- hnology to depress N₂O emission in rice paddies?- A cross site field experiment from South China. *Ecological Engineering* 42, S. 168–173
- Lofffield, N., Flessa, H., Augustin, J., & Beese, F. J. (1997): Automated gas chromatographic system for rapidanalysis of the atmospheric trace gases methane, carbon dioxide, and nitrous oxide. *Journal of Environmental Quality* 26, S. 560–564.

- Mukherjee, A., & Lal, R. (2013): Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions. *Agronomy* 3, S. 313-339.
- Mukome, F., Six, J., & Parikh, S. (2013): The effects of walnut shell and wood feedstock biochar amendments on greenhouse gas emissions from a fertile soil. *Geoderma* 200, S. 90-98
- Nelissen, V., Saha, B., Rysschaert, G., & Boeckx, P. (2014): Effect of different biochar and fertiliser types on N₂O and NO emissions. *Soil Biology and Biochemistry* 70, S. 244-255.
- Ok, Y. S., Uchimiya, S. M., Chang, S. X., & Bolan, N. (2016): Biochar: production, characterization and applications. Taylor & Francis Group, LLC.
- Oltmanns, M., Müller-Lindenlauf, M., & Raupp, J. (2004): Konsequenzen der Mistaufbereitung für die Emission klimarelevanter Gase . *Mitt. Ges. Pflanzenbauwiss.* 16, S. 161-162.
- Quicker, P., & Weber, K. (2016): Biokohle- Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten. Wiesbaden: Springer Vieweg, S. 23-314
- Raven, P. H., Evert, R. F., & Eichhorn, S. E. (2006): *Biologie der Pflanzen*. 4. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter, S. 796
- Rödger, J.-M., Ganagin, W., Krieg, A., Roth, C., & Loewen, A. (2014): Steigerung des Biogasertrages durch die Zugabe von Pflanzenkohle. *Müll und Abfall* 9-13, S. 478-479
- Rondon, M., Ramirez, J., & Lehmann, J. (2005): Charcoal additions reduce net emissions of greenhouse gases to the atmosphere. *Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases & Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry*. Baltimore.
- Rubasinghege, G., Spak, S., Stanier, C., Carmichael, G., & Grassian, V. (2011): Abiotic mechanism for the formation of atmospheric nitrous oxide from ammonium nitrate. *Environmental Science and Technology* 45, S. 2691-2697.

- Schieder, D., Gronauer, A., Lebuhn, M., Bayer, K., Beck, J., Hiepp, G., & Binder, S. (2010): Prozessmodell Biogas. Biogas Forum Bayern, Nr. III – 3/2010.
- Schmidt, H., Pandit, B., Martinsen, V., Cornelissen, G., Conte, P., & Kammann, C. (2015): Fourfold Increase in Pumpkin Yield in Response to Low-Dosage Root Zone Application of Urine-Enhanced Biochar to a Fertile Tropical Soil. *Agriculture 5*, S. 723-741.
- Schmidt, H.-P., Kammann, C., Gerlach, A., & Gerlach, H. (2016): Der Einsatz von Pflanzenkohle in der Tierfütterung. *Arbaz, Switzerland, Ithaka-Journal*, S. 364-376
- Selzer, M. (2016): Nitratreduktion, Denitrifikation und Dissimilatorische Nitritreduktion zu Ammonium in Grünland- und Waldböden: Populationen und Einflussfaktoren. Dissertation, Universität Bayreuth, S.17
- Simon, J. (2002): Enzymology and bioenergetics of respiratory nitrite ammonification. *FEMS Microbiol Rev*26, 285-309.
- Teichmann, I. (2014): Klimaschutz durch Biokohle in der deutschen Landwirtschaft: Potentiale und Kosten. *DIW-Wochenbericht*, ISSN 1860-8787, Vol. 81, Iss. 1/2.
- UBA (Umweltbundesamt) (2016): Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer „veränderter“ Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die C-Sequestrierung in Böden. S. XI-138
- UBA (Umweltbundesamt) (2019): Nationales Treibhausgasinventar 2019, 11/2018 (v. 1.0) Schätzung: Presseinformation 09/2019.
- Uzoma, K., Inoue, M., Andry, H., Fujimaki, H., Zahoor, A., & Nishihara, E. (2011): Effect of cow manure biochar on maize productivity und sandy soil condition. *Soil Use and Management* 27, S. 205-212.
- Verhoeven, E., & Six, J. (2015): Biochar does not mitigate fieldscale N₂O emissions in a Northern California vineyard: An assesment across two years. *Agriculture, Ecosystem and Environment* 191, S. 27-38.

- Warlo, H., Ruf, J., Schack-Kirchner, H., & Holweg, C. (2015): Gülleanwendung auf Grünland: Einfluss von Pflanzenkohlen auf Stickstoffverluste und Gerüche. badenova Innovationsfonds-Projekt 2013-05.
- Webb, J., Sommer, S., Kupper, T., Groenestein, K., Hutchings, N., Eurich-Menden, B., Rodhe, L., Misselbrook, T. & Amon, B. (2011): Emissions of Ammonia, Nitrous Oxide and Methane During the Management of Solid Manures. Sustainable Agriculture Reviews book series (SARV, volume 8), S. Agroecology and Strategies for Climate Change, S. 67-107.
- Wrage, N., Velthof, G., Van Beusichern, M., & Oenema, O. (2001): Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry* 33, S. 1723-1732.
- Zimmermann, A. (2010): Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar). *Environmental Science and Technology* 44, S. 1295–1301.

Anhang

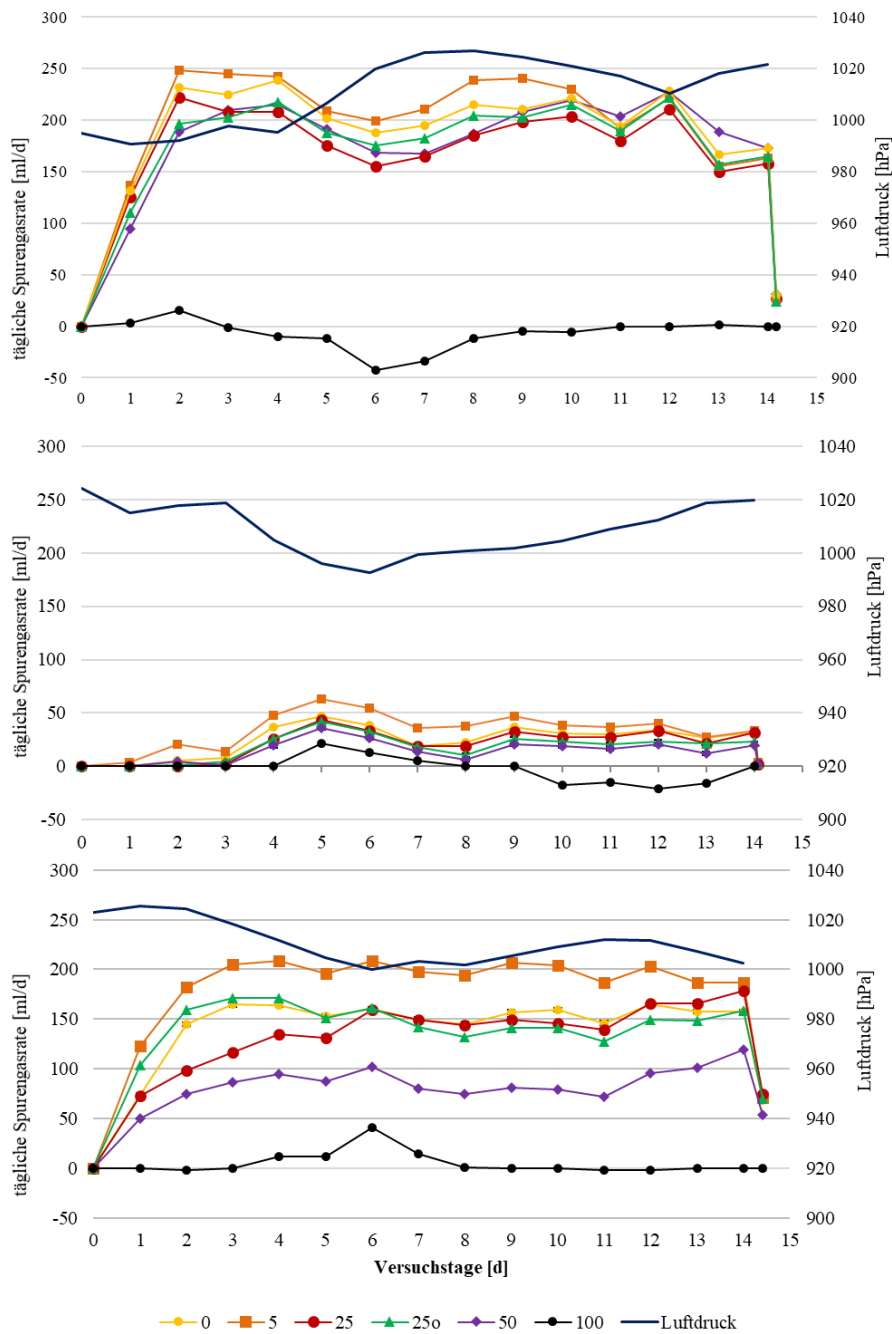


Abbildung 20: Darstellung der täglichen Spurengasrate der Rindermist-Biokohle Gemische mit einem Biokohleanteil 0, 5, 25, 25o, 50 und 100 %_{TM} sowie des Luftdrucks
a) Versuchsreihe 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C) b) Versuchsreihe 2 (Pyrolysekohle, 13 °C)
c) Versuchsreihe 3 (Aktivkohle, 23,5 °C) (o = oberflächlich appliziert), Originaldaten

Tabelle 11: emittierte kumulierte Spurengasmengen (Originalwerte)

VR		Biokohleanteil [%TM]					
		0	5	25	25o	50	100
1	Gas- menge	2751,04	2903,08	2154,39	2932,39	2526,09	-119,95
		3007,93	2843,61	2326,66	2598,08	2716,32	-97,02
		2895,48	2978,23	2977,89	2720,60	2651,26	-87,10
		2753,89	3121,00	2826,78	2364,17	2792,60	
	z- transf.	-0,82	-0,49	-1,06	1,17	-1,29	
		1,26	-0,98	-0,62	-0,23	0,40	
		0,35	0,14	1,03	0,28	-0,18	
		-0,79	1,33	0,65	-1,22	1,07	
2	Gas- menge	444,88	662,94	218,80	372,16	167,66	-39,04
		304,60	752,63	337,76	348,93	206,50	-31,35
		404,45	279,37	373,13	186,22	243,52	-14,33
		327,75	323,54	347,78	198,74	264,28	
	z- transf.	1,14	0,66	-1,46	0,98	-1,24	
		-1,01	1,04	0,27	0,74	-0,33	
		0,52	-0,95	0,78	-0,92	0,54	
		-0,65	-0,76	0,41	-0,80	1,03	
3	Gas- menge	2416,64	2920,24	1825,12	2413,15	1223,86	59,24
		2272,13	2794,13	1821,95	2020,55	1410,29	86,31
		1644,91	2400,76	2379,45	2092,60	1196,57	80,76
		2311,26	2930,35	2084,04	1966,94	1186,39	
	z- transf.	0,73	0,64	-0,76	1,45	-0,34	
		0,32	0,13	-0,78	-0,51	1,44	
		-1,48	-1,45	1,33	-0,15	-0,41	
		0,43	0,68	0,21	-0,78	-0,69	

VR: Versuchsreihe: 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C),
 2 (Pyrolysekohle, 13 °C),
 3 (Aktivkohle, 23,5 °C)

Tabelle 12: Spurengas-Konzentrationen (Originalwerte)

emittiertes Gas	VR	Biokohleanteil [%TM]				
		0	5	25	25o	50
CO ₂	1	42,94	48,32	46,29	43,99	44,20
		41,95	50,28	48,56	40,92	43,92
		45,18	49,10	45,38	41,32	45,58
		39,82	49,18	47,38	40,24	45,56
	2	65,82	63,56	60,71	67,12	51,97
		29,92	65,71	32,71	65,23	13,76
		42,94	51,91	35,14	40,06	44,29
		41,81	66,06	52,10	55,58	56,54
	3	43,94	52,91	53,85	47,15	40,68
		39,63	48,04	55,10	44,72	40,16
		39,62	46,57	53,38	48,83	37,96
		38,77	50,77	58,22	42,44	35,71
CH ₄	1	57,06	51,68	53,71	56,01	55,80
		58,05	49,72	51,44	59,08	56,08
		54,82	50,90	54,62	58,68	54,42
		60,18	50,82	52,62	59,76	54,44
	2	34,18	36,44	39,29	32,88	48,03
		70,08	34,29	67,29	34,77	86,24
		57,06	48,09	64,86	59,94	55,71
		58,19	33,94	47,90	44,42	43,46
	3	56,06	47,09	46,15	52,85	59,32
		60,37	51,96	44,90	55,28	59,84
		60,38	53,43	46,62	51,17	62,04
		61,23	49,23	41,78	57,56	64,29
N ₂ O	1	5,48E-05	5,74E-05	5,63E-05	5,24E-05	5,19E-05
		5,83E-05	5,09E-05	5,24E-05	5,61E-05	5,66E-05
		5,15E-05	5,97E-05	5,59E-05	5,77E-05	5,44E-05
		5,60E-05	5,62E-05	4,98E-05	5,36E-05	5,34E-05
	2	5,25E-05	4,73E-05	4,08E-05	6,37E-05	4,24E-05
		5,31E-05	4,32E-05	4,23E-05	5,69E-05	3,86E-05
		5,03E-05	5,15E-05	4,55E-05	5,76E-05	4,00E-05
		6,09E-05	5,30E-05	4,84E-05	5,38E-05	3,99E-05
	3	4,58E-05	4,93E-05	1,96E-05	4,12E-05	3,70E-05
		4,78E-05	4,60E-05	1,50E-05	4,37E-05	4,05E-05
		4,05E-05	5,27E-05	4,20E-05	4,33E-05	4,02E-05
		5,07E-05	5,00E-05	4,00E-05	4,18E-05	5,41E-05

VR: Versuchsreihe: 1 (Pyrolysekohle, 23,5 °C),
 2 (Pyrolysekohle, 13 °C),
 3 (Aktivkohle, 23,5 °C)