

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



Auswirkungen von Pflanzenkohle auf die N₂O-Emissionen während der Kompostierung

Masterarbeit
Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur

eingereicht von
Wurzer Christian, BSc
Stud Kennz.: 066 427 Matr. Nr.: 0841280

Wien, 25.01.2016

Danksagung

Mein Dank gilt all jenen, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Vor allem meiner Betreuerin Frau Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Huber-Humer für die Möglichkeit diese Arbeit am Institut zu schreiben.

Ganz besonderer Dank gilt auch Herrn Mag. Günther Kraus für die monatelange Unterstützung und die vielen fruchtbaren Gespräche.

Außerdem möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Erwin Binner, Herrn Ing. Thomas Ebner und Herrn Reinhold Ottner für die fachliche Unterstützung und die vielen lehrreichen Ratschläge danken, ohne die diese Arbeit um vieles schwerer gewesen wäre.

Bei meiner Familie und meinen Freunden bedanke ich mich, dass sie mich noch erkennen, nachdem ich monatelang in der Universität verschwunden war.

Mein größter Dank gilt Daniela für die vielen langen Nächte und die großartige Unterstützung, die sie mir gegeben hat.

Wurzer Christian, BSc

Kurzfassung

Während die jährlichen Treibhausgas-Emissionen der Abfallwirtschaft in Österreich seit 1990 um mehr als ein Drittel gesunken sind, stiegen die N₂O-Emissionen im selben Zeitraum um 182 %. Die Kompostierung ist dabei neben der Abwasserbehandlung der Hauptverursacher und für rund ein Drittel dieser N₂O-Emissionen verantwortlich. Neue Verfahren könnten hier Abhilfe schaffen.

Die Zugabe von Pflanzenkohle (pyrolisierte Biomasse) zeigte in der Bodenforschung bereits ein Reduktionspotential für N₂O-Emissionen auf. 2015 wurde dabei durch eine Metaanalyse ein direkter Einfluss des molaren H/C_{org}-Verhältnisses der Pflanzenkohlen festgestellt. Jedoch existieren bislang wenige Arbeiten über die Auswirkungen von Pflanzenkohle in der Kompostierung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich daher mit der Frage, ob durch die Zugabe von Pflanzenkohle die N₂O-Emissionen der Kompostierung verändert werden. Durch die Verwendung zweier Miscanthus-Pflanzenkohlen mit einem molaren H/C_{org}-Verhältnis von 0,19 (Variante 550) und 0,37 (Variante 700) wurde außerdem untersucht, ob hier Unterschiede im Umfang der N₂O-Emissionen auftreten.

Der Versuch wurde als Inkubationsversuch im Labor mit drei Varianten durchgeführt. Neben der Referenzvariante kamen zwei Mischungen mit 7,3 % TM der Pflanzenkohlen zum Einsatz. Zusätzlich zu den klassischen Rotteparametern wurden die gasförmigen Emissionen CO, CO₂, CH₄ und N₂O erfasst. Die N₂O-Messung erfolgte dabei kontinuierlich durch die Methode der Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy.

Während die Referenzvariante über die Versuchsdauer von 101 Tagen N₂O-Emissionen von 9,4 mg/kg TM verzeichnete, konnte bei der Variante 550 eine Reduktion um 19 % festgestellt werden, die Variante 700 reduzierte die N₂O-Emissionen um 32 %. Auch die klimarelevanten CH₄-Emissionen konnten dabei um 9 % bzw. 15 % reduziert werden.

Abstract

While Austria's greenhouse gas emissions in the waste sector have declined by more than 50 % since 1990, N₂O-emissions have increased in the same period by 182 %. Composting and wastewater treatment are the main forces behind this increase, composting being responsible for one third of these emissions. New innovative techniques have to be found to reduce N₂O-emissions.

New findings in soil science demonstrate the potential of biochar to reduce N₂O-formation in soils. In a previously published meta-analysis a direct relationship between the mitigation in soil N₂O-emissions and the molar H/C_{org}-ratio of biochar was found. While there is sufficient data regarding biochar application in soils, data is still missing for its use as a composting additive.

The aim of this thesis is to quantify the effect of biochar addition on N₂O-emissions during composting. Two different biochars derived from *Miscanthus* straw with a molar H/C_{org}-ratio of 0,19 and 0,37 were used to examine the influence of this parameter on the amount of N₂O-emissions.

In a lab-scale composting experiment 7,3 % (w/w) biochar was added to the feedstock mixture and composted for 101 days. Gaseous emissions such as CO, CO₂, CH₄ and N₂O were measured in addition to the major composting parameters. N₂O-measurements were conducted continuously using Off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy.

Biochar amendment reduced the overall N₂O-emissions in both mixtures compared to the reference. While biochar with a molar H/C_{org}-ratio of 0,37 reduced N₂O-emissions by 19 %, biochar with a lower molar H/C_{org}-ratio of 0,19 showed a higher reduction of 32 %. Furthermore the CH₄-emissions were reduced by 9 % and 15 %, respectively.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Allgemeiner Teil.....	8
2.1 N ₂ O – Distickstoffmonoxid.....	8
2.2 Grundlagen der Kompostierung	10
2.2.1 Rotteprozess.....	10
2.2.2 Hauptrotte - erste mesophile Phase	11
2.2.3 Hauptrotte - thermophile Phase.....	11
2.2.4 Nachrotte - zweite mesophile Phase	12
2.2.5 Reifephase.....	12
2.3 Prozessbeeinflussende Faktoren	12
2.3.1 Substrat	12
2.3.2 C/N-Verhältnis	13
2.3.3 Belüftung.....	13
2.3.4 Temperatur	14
2.3.5 Wassergehalt.....	14
2.3.6 pH-Wert	15
2.4 Techniken der Kompostierung	15
2.4.1 Offene Kompostierung.....	15
2.4.2 Geschlossene Kompostierung.....	16
2.5 THG-Emissionen bei der Kompostierung	16
2.5.1 CH ₄ - Methan	16
2.5.2 N ₂ O - Distickstoffmonoxid.....	17
2.5.2.1 Ammonifikation	17
2.5.2.2 Nitrifikation	18
2.5.2.3 Denitrifikation	19
2.6 Pflanzenkohle	21
2.6.1 Definition.....	21
2.6.2 Produktionsverfahren.....	21
2.6.3 Eigenschaften von Pflanzenkohle	22
2.6.3.1 Ausgangsmaterial	23
2.6.3.2 Prozessführung.....	24
2.6.3.3 H/C _{org} -Verhältnis	24
2.6.3.4 Spezifische Oberfläche	29
2.6.3.5 Schüttdichte	30
2.6.3.6 Kationenaustauschkapazität.....	30
2.6.3.7 C/N-Verhältnis.....	30
2.6.3.8 pH-Wert.....	31
2.6.3.9 Biologische Eigenschaften.....	31
2.6.3.10 Wasserhaltekapazität.....	31
2.6.4 Pflanzenkohle in der Kompostierung.....	31
2.6.5 Einfluss auf die N ₂ O-Bildung	33
3. Material und Methoden.....	36
3.1 Versuchsdesign	36
3.1.1 Versuchsschema	37
3.1.2 Versuchsaufbau.....	39
3.1.3 Versuchsbetreuung.....	40
3.2 Messverfahren	42
3.2.1 Volumenstrom.....	42
3.2.2 N ₂ O - Distickstoffmonoxid & CO - Kohlenstoffmonoxid	43
3.2.3 CO ₂ - Kohlendioxid.....	46
3.2.4 CH ₄ - Methan	47

3.2.5	Temperatur	47
3.2.6	pH-Wert	48
3.2.7	Atmungsaktivität - AT ₄	48
3.2.8	Wassergehalt	48
3.2.9	Glühverlust	49
3.2.10	TC-, TOC- und TIC-Bestimmung	49
3.2.11	C/N-Verhältnis	50
3.2.12	Ammoniumstickstoff - NH ₄ ⁺ -N	50
3.2.13	Nitratstickstoff - NO ₃ ⁻ -N	51
3.2.14	Kohlenstoffbilanz	52
4.	Ergebnisse und Interpretation.....	53
4.1	Rotteparameter	53
4.1.1	Temperatur	53
4.1.2	Atmungsaktivität - AT ₄	55
4.1.3	Wassergehalt	56
4.1.4	pH-Wert	57
4.1.5	Glühverlust	58
4.1.6	C/N-Verhältnis & TOC	59
4.1.7	Nitrat und Ammoniumstickstoff	60
4.2	Gasförmige Emissionen	64
4.2.1	CO ₂ – Kohlendioxid	64
4.2.2	CO – Kohlenmonoxid	66
4.2.3	CH ₄ – Methan	66
4.2.4	N ₂ O – Lachgas	67
4.3	Kohlenstoffbilanz	73
4.4	Übersicht der Rotteparameter	75
5.	Schlussfolgerungen	76
6.	Anhang	78
7.	Abkürzungsverzeichnis.....	84
8.	Tabellenverzeichnis.....	85
9.	Abbildungsverzeichnis.....	86
10.	Gleichungsverzeichnis.....	88
11.	Literaturverzeichnis	89

1. Einleitung

In Angesicht des anthropogen verursachten Klimawandels gewinnt die Reduktion treibhausgasrelevanter Emissionen in den letzten Jahrzehnten stets an Bedeutung. Um die in der UN-Klimakonferenz 2015 in Paris festgesetzten Emissionsziele zu erreichen, müssen dabei Reduktionspotentiale in allen Sektoren und Ebenen verwirklicht werden.

Während die Treibhausgas-Emissionen der österreichischen Abfallwirtschaft seit 1990 kontinuierlich sinken, steigen die N_2O -Emissionen im Teilbereich der Kompostierung durch höhere Behandlungsmengen stetig an (Anderl et al., 2015a). Neue Verfahren könnten hier einen Beitrag zur Reduktion dieser Emissionen leisten. Ein Beispiel für ein derartiges Verfahren stellt die Anwendung von Pflanzenkohle in der Kompostierung dar.

Cayuela et al. (2015) fanden in einer Metaanalyse aus 56 wissenschaftlichen Artikeln einen direkten Zusammenhang zwischen dem molaren H/C_{org} -Verhältnis von Pflanzenkohle und dem Umfang der N_2O -Reduktionen nach Zugabe in Böden. Dabei war das H/C_{org} -Verhältnis unabhängig von anderen Parametern wie etwa der Ausbringungsmenge, dem pH-Wert, dem C/N-Verhältnis oder dem Bodentyp für den Umfang der Reduktionen verantwortlich. Ein enges H/C_{org} -Verhältnis führt dabei zu höheren Reduktionen.

Während im Bereich der Pflanzenkohleanwendung in Böden bereits relativ viele Arbeiten existieren, gilt dies für die Anwendung in der Kompostierung nicht. Erkenntnisse aus der Bodenforschung können aufgrund unterschiedlicher Rahmenbedingungen nur begrenzt auf die Kompostierung angewandt werden (Grassinger, 1998). Daher ist das Ziel dieser Arbeit die Auswirkungen von Pflanzenkohlezugabe mit unterschiedlichem molarem H/C_{org} -Verhältnis auf die N_2O -Emissionen bei der Kompostierung mittels Rotteversuch zu untersuchen.

Daraus lassen sich folgende Forschungsfragen ableiten:

Hat die Zugabe von Pflanzenkohle Auswirkungen auf die N_2O -Emissionen der Kompostierung?

Verändern sich durch die Zugabe von Pflanzenkohlen mit unterschiedlichem molarem H/C_{org} -Verhältnis die N_2O -Emissionen der Kompostierung?

Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei in zwei Teile. Im ersten Teil werden die theoretischen Grundlagen angeführt, während im zweiten Teil die Ergebnisse und Schlussfolgerungen des Rotteversuchs dargestellt werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 N₂O – Distickstoffmonoxid

Distickstoffmonoxid mit der chemischen Summenformel N₂O ist ein farbloses, nicht toxisches Gas aus der Gruppe der anorganischen Stickstoffverbindungen. Umgangssprachlich auch als Lachgas bezeichnet, ist N₂O eines der sieben reglementierten Treibhausgase (THG) des Kyoto-Protokolls. Laut fünftem Sachstandsbericht des Weltklimarates – IPCC, ist N₂O für 6,2 % der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich und damit nach CO₂ und CH₄ das drittwichtigste Treibhausgas. Dabei besitzt Lachgas ein Treibhausgaspotential (GWP) von 298 CO₂-Äquivalenten über einen Betrachtungszeitraum von 100 Jahren. Neben dem Treibhausgaspotential ist N₂O als Vorläufersubstanz von Stickoxiden seit dem Verbot von FCKWs (Fluorkohlenwasserstoffe) außerdem hauptverantwortlich für den Abbau stratosphärischen Ozons. Die N₂O-Konzentration in der Atmosphäre ist dabei über die letzten 120 Jahre kontinuierlich auf 324 ppb (2011) gestiegen (Abbildung 1)(IPCC, 2013).

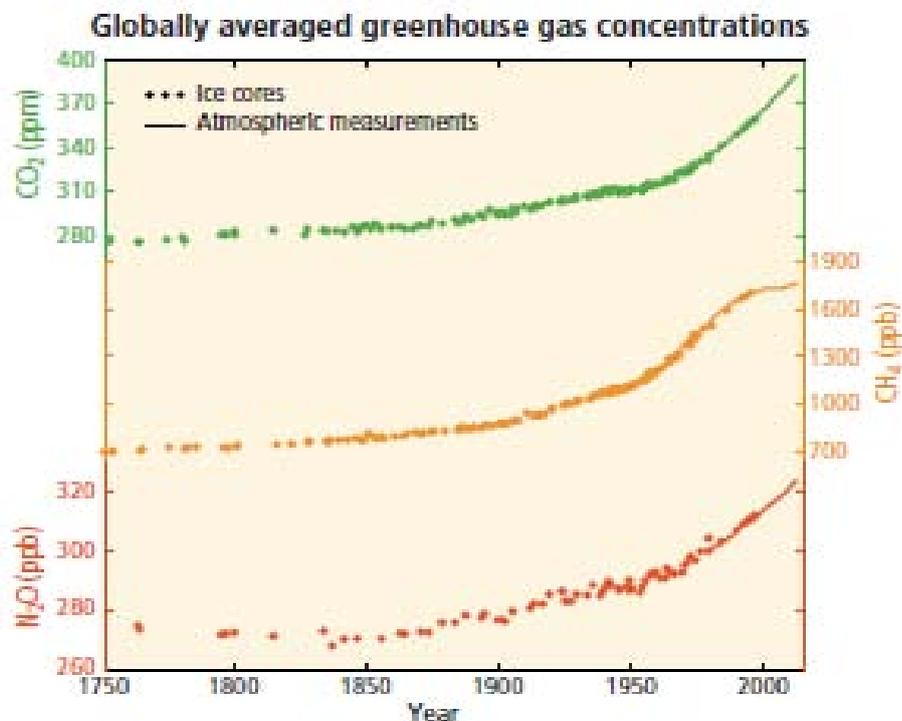


Abbildung 1: Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre (IPCC, 2013).

Die höchsten anthropogenen N₂O-Emissionen werden dabei dem Landwirtschaftssektor zugeschrieben, hervorgerufen durch den großflächigen Einsatz mineralischen Stickstoffdüngers seit Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens. Das 1910 entwickelte chemische Verfahren dient der Produktion von Ammoniak aus Wasser und nichtreaktivem molekularem Stickstoff (N₂). In weiterer Folge konnten dadurch aus Ammoniak Düngemittel wie Harnstoff oder Ammoniumsalze erstmals industriell erzeugt werden. Die industrielle Herstellung von Stickstoffdüngemitteln ist dabei als Hauptgrund für die rapiden Steigerungen des landwirtschaftlichen Ertrags im 20. Jahrhundert zu sehen (Galloway et al., 2008). Gleichzeitig wird jedoch durch die Umwandlung von nicht reaktivem Stickstoff (N₂) in reaktive Verbindungen eine drastische Veränderung des globalen Stickstoffkreislaufs hervorgerufen. Reaktiver Stickstoff kann dabei in Form oxidierter N-Verbindungen

wie beispielsweise NO_3^- – Nitrat, NO_2 – Nitrit, NO_x - Stickoxiden oder N_2O – Lachgas, in reduzierter Form als NH_3 – Ammoniak oder NH_4^+ – Ammonium oder als organisch gebundener Stickstoff vorkommen (Körner, 2009).

Während organisch gebundener Stickstoff zumeist in Form von Proteinen, Zellsubstanz oder Huminstoffen gebunden ist und somit großteils als unproblematisch gelten kann, ist dies bei reaktivem anorganischem Stickstoff nicht der Fall. Stickoxide können durch photochemische Reaktionen zur Bildung bodennahen Ozons führen, Ammoniak wirkt reizend auf menschliche Schleimhäute und Augen, Lachgas verstärkt den Treibhauseffekt und führt zu verstärktem Abbau stratosphärischen Ozons und in Gewässer eingebrachte N-Verbindungen besonders NO_3^- können zur Eutrophierung von Gewässern beitragen (Körner, 2009). Seit Einführung des Haber-Bosch-Verfahrens stieg der Anteil an reaktivem anorganischem Stickstoff in der Biosphäre dabei um ca. 20 %, der Anteil von Lachgas in der Atmosphäre um ca. 16 % (Galloway et al., 2008).

In Österreich war die Abfallwirtschaft 2013 für ca. 2,1 % der nationalen THG-Emissionen oder 1 684 000 t CO_2 -Äquivalent verantwortlich, bei kontinuierlich fallendem Niveau. Bezogen auf das Jahr 1990 bedeutet dies eine Reduktion um 60 % (Anderl et al., 2015a). Dabei verteilen sich die abfallwirtschaftlichen THG-Emissionen auf die Bereiche Deponie (44,7 %), Abwasserbehandlung (6,2 %), Abfallverbrennung (43,6 %) und die aerobe biologische Behandlung (5,5 %). Unter aerober biologischer Behandlung werden dabei die Emissionen aus der Kompostierung und der mechanisch-biologischen Behandlung subsummiert. Während die Gesamtemissionen aus der Abfallwirtschaft rückläufig sind, stiegen die Emissionen aus der aeroben biologischen Behandlung im Zeitraum 1990-2013 um 359,6 % an. Diese starke Steigerung ist hauptsächlich auf die Einführung der getrennten Sammlung biogener Abfälle 1995, sowie das 2004 eingeführte Ablagerungsverbot von Abfällen mit hohen organischen Anteilen zurückzuführen (Anderl et al., 2015a). In Abbildung 2 ist die Entwicklung der behandelten Abfallmengen in der aeroben biologischen Behandlung abgebildet.

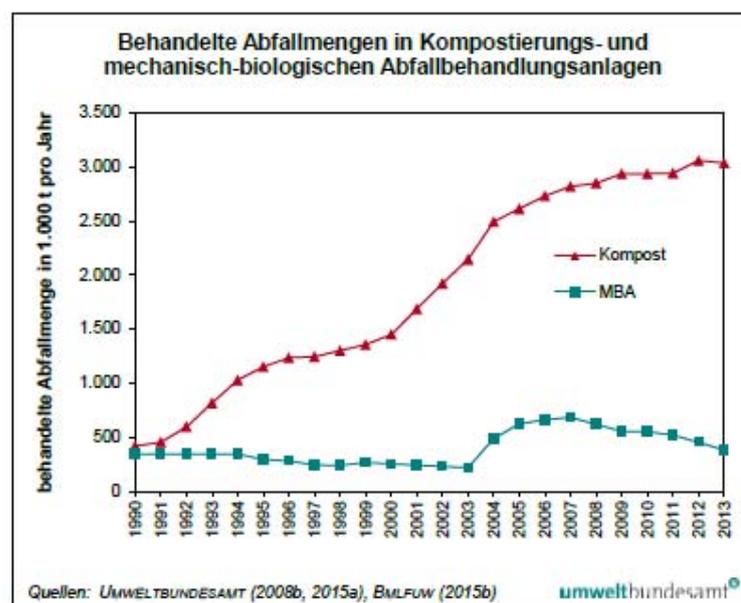


Abbildung 2: Behandelte Abfallmengen in Kompostierungs- und mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen (Anderl et al., 2015a)

Die Emissionsdaten werden dabei aus der Multiplikation der behandelten Menge und Emissionsfaktoren für CH₄ (0,6 g/kg FM) und N₂O (0,1 g/kg FM) unabhängig vom Behandlungsverfahren errechnet. Bei Betrachtung des GWP₁₀₀ (inklusive Rückkoppelungseffekten) ergibt sich daraus ein CH₄-Anteil von 36 % und ein N₂O-Anteil von 63,9 % der prozessbedingten Emissionen (Anderl et al., 2015b). Dagegen berechneten Linzner et al. (2005) für das Kompostwerk Lobau einen CH₄-Anteil von 50,4 % und einen N₂O-Anteil von 49,6 %.

Somit sind ca. 50-60 % der prozessbedingten THG-Emissionen aus der Kompostierung auf die N₂O-Emissionen zurückzuführen und bieten daher ein vielversprechendes Reduktionspotential.

2.2 Grundlagen der Kompostierung

Gemäß Kompostverordnung wird als Kompostierung

„...die gesteuerte exotherme biologische Umwandlung abbaubarer organischer Materialien in ein huminstoffreiches Material mit mindestens 20 Masseprozent organischer Substanz“ bezeichnet (BMLFUW, 2001).

Das Ziel der Kompostierung in der Abfallwirtschaft ist dabei der „zügige und verlustarme Abbau der organischen Ursprungssubstanzen und deren Überführen in stabile, pflanzenfreundliche Humussubstanzen“ (BMLFUW, 2001).

2.2.1 Rotteprozess

Unter aeroben Bedingungen finden während der Kompostierung (=Rotte) zahlreiche Ab-, Um- und Aufbauprozesse statt. Verschiedenste Mikroorganismen bauen dabei unter Sauerstoffaufnahme organische Substanz ab, Zellsubstanz und Huminstoffe werden aufgebaut. Dabei erfolgt durch die durch Stoffwechselprozesse freigesetzte Reaktionsenthalpie ein Temperaturanstieg des Rottematerials, H₂O und CO₂ entweichen als Stoffwechselendprodukte (Wagner und Illmer, 2004).

Die Kompostierung folgt dabei dem generalisierten Schema nach Finstein (1986):



Je nach Rottephase unterscheidet sich die Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulationen stark. In der Kompostierung dominieren generell C-Quellen verwertende, heterotrophe Organismen. Die Hauptgruppen bilden dabei Bakterien und Pilze (Körner, 2009).

Im Unterschied zur natürlichen Rotte in Böden, zeichnet sich die Kompostierung durch spezifische Milieubedingungen aus. Die Akkumulation abgestorbener organischer Substanz führt in der Kompostierung zu einem, im Vergleich zu Böden, höheren mikrobiellen Stoffwechsel. Die dadurch entstehende Wärme kann überdies durch die hohe Schichtdichte nur langsam abgegeben werden und führt zu einer typischen Selbsterhitzung des Kompostmaterials (Grassinger, 1998). Anhand dieser charakteristischen Temperaturentwicklung wird die Kompostierung in 3 Phasen eingeteilt (Abbildung 3). Die Hauptrotte wird dabei von einigen Autoren weiter in die erste mesophile Phase und die thermophile Phase unterteilt (Körner, 2009).

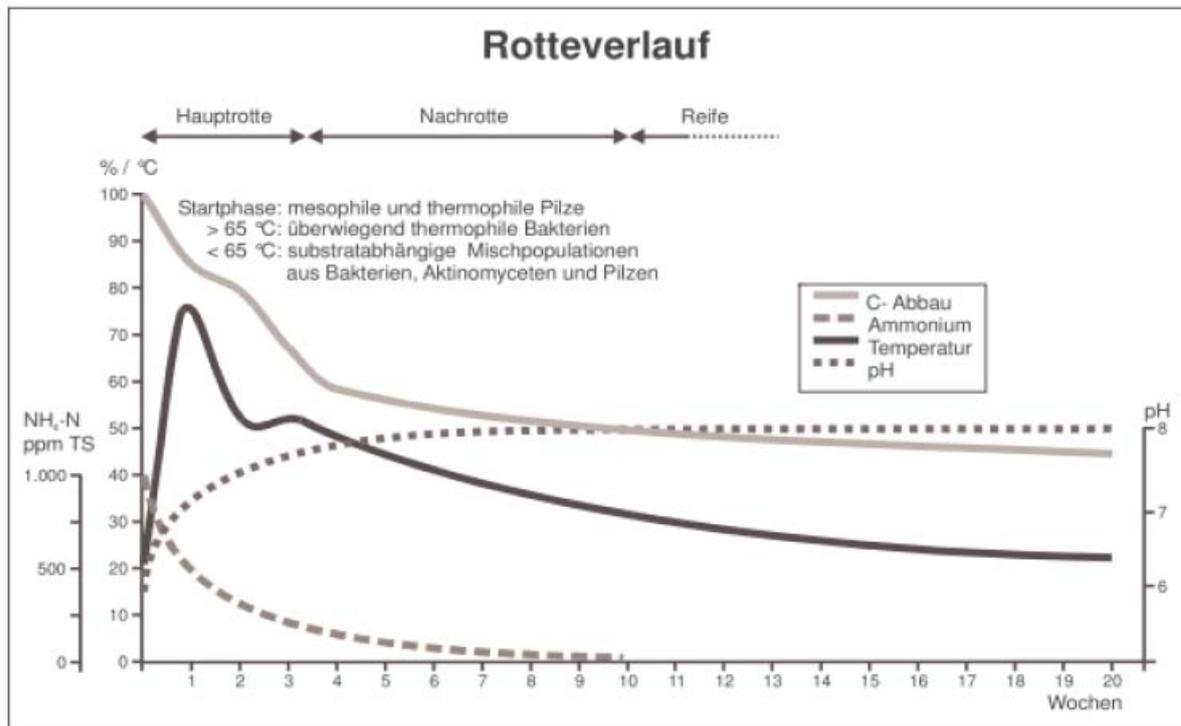


Abbildung 3: Phasen der Kompostierung (Linzner et al., 2005).

2.2.2 Hauptrotte - erste mesophile Phase

Am Beginn der Kompostierung dominieren vorwiegend mesophile zuckerwertende Pilze und säureproduzierende Bakterien den Abbauprozess. Diese setzen leicht abbaubare Substanzen wie Kohlehydrate, Aminosäuren und Fettsäuren um. Als intermediäre Produkte des aeroben Abbaus entstehen dabei organische Säuren und der pH-Wert des Kompostmaterials sinkt (Wagner und Illmer, 2004). Die charakteristische Senkung des pH-Wertes in der ersten mesophilen Phase kann dabei als Indikator für den Zustand des Inputmaterials beim Start der Kompostierung angesehen werden. Sollte das Material bereits vor dem Einbau längere Lagerzeiten durchlaufen haben, wie das beispielsweise bei der Biotonnensammlung der Fall sein kann, fällt die pH-Wert-Änderung geringer aus oder entfällt ganz (Fischer, 2010). Durch die Ansäuerung des Materials werden schließlich acidophile Hefen dominant. Die meist säuresensitiven, thermophilen Mikroorganismen sind hier erst in einer geringen Populationsdichte präsent. Die hohe mikrobielle Aktivität dieser ersten mesophilen Phase, führt jedoch zu einem raschen Temperaturanstieg der Rotte und somit zur Verdrängung der mesophilen Populationen durch thermotolerante und später durch thermophile Organismen (Wagner und Illmer, 2004).

2.2.3 Hauptrotte - thermophile Phase

Bei einer Temperatur von ca. 45 °C dominieren bereits thermophile Populationen den Abbauprozess, vorwiegend Bakterien und Actinobakterien sowie thermotolerante Pilze. Die Temperatur des Rottegutes kann sich auf bis zu 80 °C erhöhen, ab 65 °C sterben die meisten Pilze ab, auch pathogene Keime und Unkrautsamen werden abgetötet (Beffa et al., 1995). Diese hohen Temperaturen sind in der Kompostierung daher erwünscht um eine Hygienisierung des Materials zu erreichen (Linzner et al., 2005). Die in der ersten mesophilen Phase entstandenen organischen Säuren werden in der thermophilen Phase wieder umgesetzt und der pH-Wert steigt idealerweise auf einen Wert von 7,5-8 an (Binner et al., 2004). Durch die fehlende

leicht abbaubare Substanz vermindert sich die mikrobielle Aktivität wieder und die Temperaturen sinken (Körner, 2009).

2.2.4 Nachrotte - zweite mesophile Phase

Durch die fallenden Temperaturen kommt es abermals zu einer Verschiebung der Populationsverhältnisse. Durch das fehlende leicht abbaubare Substrat können sich nun langsamer entwickelnde Organismen wie Actinomyceten und Pilze etablieren. Dadurch beginnt der Abbau langkettiger Polymere wie Cellulose, Hemicellulose, Stärke, Pektin und in geringerem Ausmaß Lignin. Diese werden sowohl ab- als auch umgebaut, sowie neue stabile Polysaccharide aufgebaut (Wagner und Illmer, 2004). Durch das Vorhandensein reaktionsfähiger Spaltprodukte aus dem bereits in der thermophilen Phase erfolgten Abbau werden nun vermehrt sekundäre stabile Huminstoffe gebildet (Linzner et al., 2005).

2.2.5 Reifephase

In der Reifephase kommt es zum vermehrten Abbau mikrobieller Zellsubstanz, die Temperatur gleicht sich dabei immer mehr der Umgebungstemperatur an (Wagner und Illmer, 2004). Der Aufbau stabiler Huminstoffe führt in der Phase der Kompostreife zur Komplexbildung mit Tonmineralien. Dabei kommt es auch zu einem Einbau von potentiellen Pflanzennährstoffen, es entsteht schwer mineralisierbarer Humus (Linzner et al., 2005).

2.3 Prozessbeeinflussende Faktoren

2.3.1 Substrat

Das Ausgangsmaterial der Kompostierung besteht im Allgemeinen vorwiegend aus Grün- und Rasenschnitt, Gartenabfällen, Laub, Holz, Küchen- und Speiseabfällen. Die Zusammensetzung des zu kompostierenden Materials kann generell stark variieren und unterliegt zudem jahreszeitlichen Schwankungen. Während Küchen- und Speiseabfälle mengenmäßig konstant bleiben, kann sich deren stoffliche Zusammensetzung durch das jahreszeitliche Angebot stark unterscheiden. Bei pflanzlichen Gartenabfällen kommt es naturgemäß zu einer starken mengenmäßigen Verringerung in den vegetationsarmen Jahreszeiten, sowie ebenfalls zu einer Änderung der Stoffzusammensetzung (Wagner und Illmer, 2004).

Als Hauptstoffgruppen des Kompostmaterials gelten Kohlehydrate, Proteine und die Gruppe der Fette und Wachse. Die Kohlenhydrate sind dabei die größte Gruppe, zu ihnen zählen neben Zucker und Stärke auch die Hauptbestandteile von Pflanzen, die Lignocellulose - ein Komplex aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin (Grünekle, 2011). Lignocellulose dient Pflanzen als Zellwandsubstanz und kann bis zu 95 % der Pflanzenmasse ausmachen, wobei der Großteil in Form von Cellulose in den Komplex eingebaut ist. Während Hemicellulose und Cellulose von Bakterien, Actinomyceten, sowie Pilzen abgebaut werden können, ist Lignin nur schwer abbaubar (Wagner und Illmer, 2004).

Neben den Kohlehydraten sind Proteine ein wichtiger Faktor für die mikrobielle Abbauproduktivität. Proteine sind Polymere aus Aminosäuren und spielen für den Aufbau von Zellen eine wichtige Rolle. Die Spaltung des Polymers sowie die Ammonifikation, die Freisetzung des Aminosäuren-Stickstoffs, können von einer Vielzahl unterschiedlicher Mikroorganismen durchgeführt werden (Körner, 2009).

Durch die unterschiedlichen Stoffmatrizen von Kompostmaterial wird als Parameter für eine vereinfachte Charakterisierung des Substrates meist das C(carbon)/N(nitrogen)-Verhältnis herangezogen (Grünekee, 2011).

2.3.2 C/N-Verhältnis

Für die Verwertung von Kohlenstoffverbindungen benötigen Mikroorganismen Stickstoff, ein ausgewogenes C/N-Verhältnis ist daher für einen optimalen Rottefortschritt entscheidend. Als optimaler Bereich wird in der Literatur ein Wert von 20 - 35 angegeben (Amlinger et al., 2005a; Wagner und Illmer, 2004).

Ein enges C/N-Verhältnis von < 15 , also ein Überschuss an verfügbarem Stickstoff, verändert den Rotteverlauf zeitlich nicht, begünstigt allerdings Ammoniak- und Lachgasemissionen aus leicht abbaubaren stickstoffhaltigen Verbindungen wie z. B. Proteinen (Amlinger et al., 2005a). Ein zu weites Verhältnis führt hingegen zu einem verlangsamten Rotteverlauf, da der überschüssige Kohlenstoff von den Mikroorganismen erst veratmet werden muss, bevor der Abbau der Stickstoffverbindungen beginnt (Krogmann, 1994).

Das C/N-Verhältnis wird in der Analytik zumeist aus dem gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und dem organisch gebundenen Stickstoff (N_{Dumas}) gebildet. Eine Schwäche dieses Ansatzes ist allerdings, dass hier auch für die Mikroorganismen nicht verfügbare Verbindungen erfasst werden und somit Verzerrungen auftreten können (Binner et al., 2004).

Im Verlauf der Rotte verringert sich das C/N-Verhältnis vor allem durch den gasförmigen Austrag von CO_2 , als Endprodukt des mikrobiellen Stoffwechsels bei Um- und Abbau des Kompostsubstrates. Für reifen Kompost wird ein Verhältnis von 1:10 angestrebt, da dieses dem mittleren Verhältnis in Bodenumus entspricht (Mathur et al., 1993).

2.3.3 Belüftung

Durch den erwünschten aeroben Abbau bei der Kompostierung muss eine ausreichende Versorgung des Substrates mit Sauerstoff sichergestellt werden. Der Belüftungsbedarf hängt dabei von verschiedenen Milieubedingungen ab.

Substrat: Abhängig von den Substrateigenschaften ändert sich der notwendige Sauerstoffbedarf. Aerobe mikrobielle Aktivität findet nur im Biofilm zwischen Fest- und Gasphase statt, ein ausreichendes Luftporenvolumen bzw. Partikelgröße des Substrats ist daher maßgeblich für den mikrobiellen Abbau, da Sauerstoff meist als terminaler Elektronenakzeptor dient. Das Luftporenvolumen bzw. eine ausreichend große Grenzfläche kann durch Strukturmaterialzugabe wie beispielsweise Strauchschnitt erreicht werden (Gudladt, 2001). Neben der Struktur bestimmt auch das Nährstoffangebot des Substrates den Sauerstoffbedarf des Rotteprozesses. Leicht abbaubare Verbindungen erhöhen den Sauerstoffbedarf, ebenso ein ausgewogenes C/N-Verhältnis (Wagner und Illmer, 2004).

Temperatur: Da die Temperatur im Kompostierungsprozess ein Ergebnis des mikrobiellen Stoffwechsels darstellt, ist diese in der Intensivrotte am höchsten und fällt bis in die Reifephase auf die Umgebungstemperatur ab. Die Belüftung wirkt hier indirekt über die Erhöhung der mikrobiellen Aktivität durch ausreichendes Sauerstoffangebot temperaturerhöhend, andererseits kann durch die Belüftung die Wärmeabfuhr des Rottekörpers beeinflusst werden (Amlinger et al., 2005a).

- Rottephase: In der ersten mesophilen Phase kommt es zur Bildung organischer Säuren und Ammoniakemissionen. Durch ausreichende Belüftung kann der schnelle

Abbau dieser Säuren bzw. die Oxidation von Ammoniak gewährleistet werden, der Rotteverlauf wird beschleunigt (Binner et al., 2002).

Bei zwangsbelüfteten Systemen kann die Sauerstoffversorgung über die CO₂-Konzentration der Abluft abgeleitet werden (Körner, 2009). Beim aeroben Abbau durch Mikroorganismen wird O₂ zu CO₂ umgewandelt, die Gesamtkonzentration von CO₂ und O₂ in der Abluft bleibt bei 20,8% konstant. Daher kann mithilfe des CO₂-Gehalts auf die Sauerstoffzufuhr geschlossen werden. Als optimale Belüftungsrate gelten zwischen 3 und 6 % CO₂ in der Abluft, obwohl die höchste mikrobielle Aktivität zwischen 15 und 20 % stattfindet (Diaz et al., 2007; Linzner et al., 2005). Eine zu hohe mikrobielle Aktivität weist jedoch auf eine hohe Mineralisierungsrate hin und verhindert den Aufbau von Huminstoffen. Da das Ziel der Kompostierung jedoch auch die Huminstoffbildung ist, ist eine zu hohe Mineralisierungsrate kontraproduktiv (Linzner et al., 2005).

Neben der Sauerstoffversorgung dient die Belüftung des Kompostmaterials auch dem Abtransport von Wärme und Feuchtigkeit, sowie der Verdrängung von CO₂ aus dem Rottegut. Durch eine zu geringe Belüftung erhöht sich der CO₂-Gehalt, der Wassergehalt steigt und die mikrobielle Aktivität nimmt ab. Dadurch kommt es zu anaeroben Zonen im Substrat und einem weiteren Absinken der Temperatur. Der anaerobe Abbau führt wiederum zur verstärkten Bildung von Säuren, NH₃- und N₂O-Emissionen und sollte daher vermieden werden (Wagner und Illmer, 2004).

2.3.4 Temperatur

Die Temperatur des Rottekörpers wird allgemein als Indikator für den Rottefortschritt gesehen. Der mikrobielle Stoffwechsel bestimmt hier durch metabolische Wärmefreisetzung die Erhitzung. Dabei besteht eine Wechselwirkung zwischen den vorhandenen Mikroorganismen bzw. der Zusammensetzung der Populationsgemeinschaften und der Temperatur, da sich durch die mikrobielle Aktivität die Temperatur erhöht und diese Temperaturerhöhung gleichzeitig auf die Wachstumsraten und die Populationszusammensetzung zurück wirkt.

Die Temperatur bzw. die Zusammensetzung der Populationen haben dabei auch Einfluss auf die entstehenden Emissionen des Rotteprozesses. Während in den mesophilen Phasen die Lachgasemissionen steigen, sinken die Methanemissionen. Umgekehrt sind die Methanemissionen in der thermophilen Phase am höchsten, die N₂O-Emissionen nehmen ab. Der CO₂-Ausstoß ist dabei abhängig vom mikrobiellen Stoffwechsel und nimmt nach den höchsten Emissionen in der Intensivrotte kontinuierlich ab (Linzner et al., 2005).

2.3.5 Wassergehalt

Der Wassergehalt des Materials kann ein limitierender Faktor für Mikroorganismen sein, da Sauerstoff und Nährstoffe nur in gelöster Form aufgenommen werden können. Ein zu geringer Wassergehalt von weniger als 20 % Feuchte führt zum Erliegen biologischer Vorgänge, ein zu hoher Wassergehalt wiederum zur Verdrängung von Sauerstoff aus den Poren des Substrates und damit zu Sauerstoffmangel (Körner, 2009). Durch eine zu hohe Feuchte von über 60 % kommt es dabei zu reduzierten Gasdiffusionsraten und damit zu anaeroben Zonen. Der optimale Wassergehalt orientiert sich daher an der Wasserkapazität sowie dem Luftporenvolumen des Substrates und liegt generell zwischen 40 – 60 % (Amlinger et al., 2005b).

2.3.6 pH-Wert

Der pH-Wert des Rottematerials wird durch die Substratzusammensetzung und die Rottephase bestimmt. Zu Beginn der Kompostierung kommt es durch die Umwandlung leicht abbaubarer Verbindungen zur Bildung organischer Säuren, der pH-Wert sinkt. Durch den vermehrten Abbau von Proteinen und die damit einsetzende NH_4^+ -Freisetzung steigt der pH-Wert wieder an und erreicht bei einer optimalen Rotte Werte zwischen 7 – 8,5. In der Reifephase sinkt der Wert durch die Verwertung von Ammonium und Nitrifikationsprozesse wieder ab und sollte bei Reifekompost im leicht alkalischen Bereich liegen (Körner, 2009).

Niedrige pH-Werte werden meist durch zu geringe Belüftung und der damit einhergehenden Akkumulation von organischen Säuren durch anaerobe Mikroorganismen hervorgerufen. Zu hohe pH-Werte begünstigen dagegen die Ammonifikation und damit die Stickstoffverluste (Amlinger et al., 2005b).

2.4 Techniken der Kompostierung

Die Unterscheidung von Kompostierverfahren kann auf verschiedene Arten erfolgen, generell unterscheidet man zwischen offenen und geschlossenen Systemen.

Unabhängig vom System erfolgt vor dem Einbau des zu kompostierenden Materials eine Aufbereitung. Die benötigten Aufbereitungsschritte sind dabei von der Materialbeschaffenheit und -zusammensetzung abhängig. Übliche Aufbereitungsschritte sind Zerkleinerung, Siebung und Mischung. Je nach Verunreinigung kann zusätzlich noch eine Windsichtung und Metallabscheidung erfolgen.

2.4.1 Offene Kompostierung

Die offene Kompostierung ist durch den direkten Kontakt des Kompostmaterials mit der Außenluft gekennzeichnet. Das Material wird dabei in Mieten aufgebracht, Emissionen entweichen direkt in die Umgebungsluft. Neben den damit verbundenen THG-Emissionen sind hier vor allem Staub- und Geruchsemissionen bedeutend, da diese zu geringerer Akzeptanz durch die Bevölkerung führen oder große Abstände der Kompostierungsanlagen zu Siedlungsgebieten notwendig machen. Bedeutend sind hier reduzierte Schwefelverbindungen (H_2S) und reduzierte Stickstoffverbindungen (NH_3) (Amlinger et al., 2005a). Außerdem ist das Material ohne zusätzliche technische Maßnahmen Witterungseinflüssen ausgesetzt. Bei Systemen mit natürlicher Belüftung erfolgt die Sauerstoffzufuhr hauptsächlich durch Konvektion im Rottekörper. Die durch den mikrobiellen Stoffwechsel erwärmte Luft im Inneren steigt auf und wird durch die Mietendecke abgeführt, frische Luft strömt über die Seitenflächen ein. Daher ist die Mietengeometrie neben dem Kompostsubstrat entscheidend für eine ausreichende Sauerstoffversorgung der Miete. Durch eine zu große Schütthöhe bzw. einen zu geringen Strukturanteil im Kompostmaterial kann eine Unterversorgung des Materials mit Sauerstoff eintreten, CO_2 und Wärme reichern sich im Inneren der Miete an und es entstehen anaerobe Zonen (Binner et al., 2004).

Neben den natürlich belüfteten Systemen besteht auch die Möglichkeit der Zwangsbelüftung, sowohl druck- als auch saugbetriebene Belüftungssysteme sind möglich. Bei beiden Varianten muss die Miete regelmäßig umgesetzt werden, um eine gleichmäßige Kompostierung zu ermöglichen. Bei dem Vorgang der Umsetzung wird das Material gemischt und anschließend wieder aufgeschüttet. Neben der Verhinderung von anaeroben Zonen bzw. Luftkanälen wird so das außenliegende

Material in das Mieteninnere verlegt, Staunässe vermieden und eine Homogenisierung des Materials erreicht. Außerdem wird durch das Umsetzen die Mietenstabilität gesteigert, welche durch unterschiedliche Masseverluste des Kompostmaterials vermindert werden kann. Während des Umsetzvorgangs kann das Material bei Bedarf zudem befeuchtet werden um einen optimalen Wassergehalt zu erhalten. Die Umsetzintervalle variieren je nach Prozessführung, Rottematerial und Rottephase und reichen von wenigen Tagen (Hauptrotte) bis zu einigen Monaten (Nachrotte) (Amlinger et al., 2005b).

2.4.2 Geschlossene Kompostierung

Im Gegensatz zur offenen Kompostierung findet hier kein direkter Kontakt mit der Außenluft statt. Der Kompostierungsprozess findet in geschlossenen Hallen bzw. eingekapselt in Reaktoren statt. Das Material wird zwangsbelüftet, es besteht wiederum die Möglichkeit der Druck- oder Saugbelüftung. Anders als bei der offenen Kompostierung wird die Systemabluft gesammelt und kann daher behandelt werden. Ein weiterer Unterschied zur offenen Kompostierung ist die Möglichkeit der Steuerung wichtiger Prozessparameter. So besteht durch die Analyse der Abluft die Möglichkeit auf den Sauerstoffbedarf des Substrats zu schließen. Auch der Wassergehalt und die Temperatur des Rottematerials können gesteuert werden, der Rottekörper ist außerdem vor Witterungseinflüssen geschützt. Durch die Möglichkeit der Steuerung wichtiger Prozessparameter können geschlossene Systeme auch automatisch betrieben werden. Durch die hohen Investitions- und Betriebskosten werden geschlossene Systeme meist nur für die Intensivrotte eingesetzt, die Nachrotte und Reifephase finden in offenen Systemen statt (Binner et al., 2004).

2.5 THG-Emissionen bei der Kompostierung

Durch den Ab- und Umbau organischer Substanz entstehen bei der Kompostierung gasförmige Emissionen. Treibhausgasrelevant sind dabei CH₄, N₂O und CO₂-Emissionen, wobei CO₂ bei der Kompostierung als klimaneutral eingestuft wird, da die verrottende Biomasse während der Aufwuchsphase bereits CO₂ aus der Atmosphäre ausgetragen hat. Das GWP₁₀₀ (inkl. Rückkoppelungseffekten) von CH₄ bzw. N₂O in der Atmosphäre ist 34 bzw. 298 (IPCC, 2013). Der Anteil von CH₄ und N₂O an den THG-Emissionen des Kompostierungsprozesses beträgt dabei jeweils ca. 50 % (Kapitel 2.1).

2.5.1 CH₄ - Methan

Methan entsteht bei der Kompostierung durch die unerwünschte Bildung anaerober Zonen im Rottekörper und dem damit verbundenen anaeroben Abbau. Eine Unterversorgung mit Sauerstoff fördert daher die Methanbildung. Jedoch kann vor allem bei Rotteversuchen im Labormaßstab auch eine zu hohe Belüftung durch die Bildung von Luftkanälen zu partiell anaeroben Verhältnissen führen (Grassinger, 1998). Auch ein zu hoher Wassergehalt kann eine Verdrängung des Sauerstoffs aus dem freien Luftporenvolumen und damit zu anaerober mikrobieller Aktivität führen. Durch ausreichende Belüftung, dem Vergrößern des Porenvolumens durch Zugabe von Strukturmaterial sowie kurze Umsetzintervalle können diese Emissionen zu einem großen Teil, aber nicht vollständig, verhindert werden. Die höchsten Emissionen entstehen generell zu Beginn der Intensivrotte und nehmen danach kontinuierlich ab (Amlinger et al., 2005a).

2.5.2 N₂O - Distickstoffmonoxid

N₂O-Emissionen während der Kompostierung werden großteils durch zwei biochemische Prozesse gebildet. Bei der Nitrifikation kann N₂O als Nebenprodukt entstehen, wogegen bei der Denitrifikation N₂O als obligates Zwischenprodukt entsteht. Durch ungünstige Milieubedingungen werden diese unvollständigen Umsetzungsvorgänge befördert (Körner, 2009).

Generell wird während der Kompostierung in organischer Substanz gebundener Stickstoff durch Mineralisation abgebaut. Dabei werden drei grundlegende Prozesse unterschieden: die Ammonifikation, die Denitrifikation und die Nitrifikation.

2.5.2.1 Ammonifikation

Als Ammonifikation wird die Umwandlung organischer Stickstoff-Verbindungen in NH₄⁺ bezeichnet. Als erster Schritt erfolgt die Proteolyse, der Abbau zu Aminosäuren. Dabei werden Makromoleküle wie Proteine und Peptide durch Enzyme (Hydrolasen bzw. Peptidasen) heterotropher Mikroorganismen gespalten und in kleinere Bestandteile wie Aminosäuren umgesetzt (Körner, 2009).

Der nächste Schritt ist die Desaminierung, der Abbau zu NH₄⁺ bzw. NH₃. Dabei wird von den Aminosäuren, der Aminosäuren-Stickstoff abgespalten und in NH₄⁺ bzw. NH₃ überführt. Mikroorganismen verwenden die Desaminierung dabei zur Energiegewinnung und der Gewinnung von NH₄⁺ für die Zellsynthese.

NH₄⁺ und NH₃ sind dabei wasserlöslich und liegen in gelöster Form in einem chemischen Gleichgewichtszustand vor, abhängig von Temperatur und pH-Wert des Substrates. Ebenso besteht ein Gleichgewicht zwischen NH₄⁺/NH₃-Konzentration in der wässrigen Phase, sowie NH₃ in der umgebenden Gasphase (Körner, 2009).

Das C/N-Verhältnis des Substrates bzw. der verfügbare Stickstoff, bestimmen dabei, ob während der Ammonifikation Stickstoff mineralisiert oder immobilisiert wird. Wird mehr NH₄⁺ freigesetzt als von den Organismen benötigt, kommt es zur Akkumulation in der Substratlösung bzw. zu Nitrifikationsprozessen. Ist der Stickstoffgehalt des Substrates zu gering, wird mineralischer Stickstoff von den Mikroorganismen aufgenommen und dadurch immobilisiert (N-Immobilisierung). Mikroorganismen benötigen für den Aufbau ihrer Zellsubstanz unterschiedliche Verhältnisse von C, N und Nährelementen. Dadurch lassen sich auch Rückschlüsse auf die Konkurrenzfähigkeit in verschiedenen Substraten bzw. Phasen der Rotte rückschließen. Pilze sind generell auf Substraten mit geringerem Stickstoffgehalt konkurrenzfähig, während Bakterien bei engerem C/N dominieren (Robertson und Groffmann, 2007).

Milieubedingungen:

Die Ammonifikation kann über einen weiten Temperaturbereich stattfinden. Bereits nahe dem Gefrierpunkt konnte Ammonifikation festgestellt werden, mit steigender Temperatur steigt dabei auch die Ammonifikationsleistung und erreicht ihr Optimum bei 50-70 °C (Körner, 2009).

Der optimale pH-Wert für die Ammonifikation wird mit 5-8 angegeben, außerhalb dieses Bereichs verlangsamt sich die Umsetzung. Die Ammonifikation selbst beeinflusst durch die Bildung von leicht basischem NH₃ den pH-Wert (Körner, 2009).

Ammonifikation kann sowohl in aeroben als auch im anaeroben Milieu stattfinden, die Sauerstoffversorgung hat hier keinen bedeutenden Einfluss. Allerdings wird durch die Belüftung gasförmiges NH₃ ausgetragen, das Gleichgewicht zwischen NH₄⁺/NH₃ wird

gestört und NH_4^+ anschließend erneut zu NH_3 überführt um ein neues Gleichgewicht herzustellen (Körner, 2009).

2.5.2.2 Nitrifikation

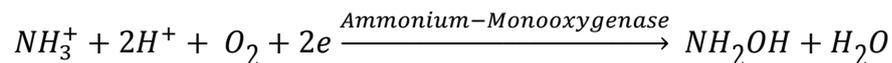
Bei der Nitrifikation erfolgt die mikrobielle Umwandlung von organischen und anorganischen reduzierten Stickstoffverbindungen. Dabei wird zwischen zwei Reaktionswegen unterschieden.

Autotrophe Nitrifikation

Die autotrophe Nitrifikation gilt allgemein als der dominierende Nitrifikationspfad bei der Kompostierung. Die Ausgangssubstanz bildet hier Ammoniumstickstoff bzw. Ammoniak, es werden somit nur anorganische Verbindungen umgewandelt. Durch eine dreistufige Oxidation wird dabei unter Energiefreisetzung NO_3^- gebildet (Blume et al., 2010).

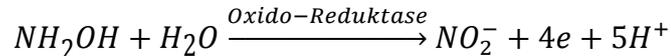
Im ersten Oxidationsschritt wird $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ durch verschiedene autotrophe Nitroso-Bakterien (z. B. Nitrosomonas) durch Ammonium-Monooxygenase-Enzyme unter Verwendung von molekularem Sauerstoff und unter Energiegewinnung zu NH_2OH umgewandelt (Körner, 2009).

Gleichung 1: Erste Oxidationsstufe der autotrophen Nitrifikation



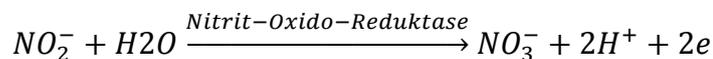
Darauffolgend findet durch Oxido-Reduktase die Oxidation von NH_2OH zu NO_2^- statt, wobei wiederum Energie freigesetzt wird.

Gleichung 2: Zweiter Oxidationsschritt der autotrophen Nitrifikation



Durch die Bildung von Zwischenprodukten während der Oxidation von NH_2OH zu Nitrit kann es dabei zur Freisetzung von NO bzw. N_2O und somit zu gasförmigen Emissionen kommen. Anschließend findet die Nitrit-Oxido-Reduktase durch Nitro-Bakterien (z.B. Nitrobacter) statt, welche NO_2^- zu NO_3^- umsetzt (Gleichung 3). Bei Sauerstoffmangel wiederum verwenden Nitroso-Bakterien NO_2^- als Elektronenakzeptor und reduzieren damit Nitrit, wodurch gleichzeitig NO und N_2O gebildet werden. Dieser Vorgang wird auch als Nitrifikanten-Denitrifikation bezeichnet (Körner, 2009).

Gleichung 3: Dritter Oxidationsschritt der autotrophen Nitrifikation



Milieubedingungen

Während der pH-Wert und der Wassergehalt nur geringen Einfluss auf die Nitrifikanten aufweisen und während eines typischen Rotteverlaufes meist nahe dem optimalen Bereich verbleiben, sind die Sauerstoffversorgung sowie das Substrat dominierende Parameter. Durch den oxidativen Charakter der Reaktionen muss ausreichend Sauerstoff vorhanden sein, die Sauerstoffversorgung ist hier geschwindigkeitsbestimmend. Nitroso-Bakterien benötigen dabei im Vergleich zu Nitrobakterien mehr Sauerstoff, daher kann es bei einer Unterversorgung zu einer Akkumulation von NO_2^- im Substrat kommen. Neben der NO_2^- -Anreicherung kommt

es dabei zur Nitrit-Reduktion und damit der Bildung bedeutender Mengen NO bzw. N₂O (Körner, 2009).

Der optimale Temperaturbereich der Nitrifikation liegt bei 15 bis 40 °C, höhere Temperaturen führen zu einer Abnahme der Aktivität. Das Substrat hat durch das Angebot leicht abbaubarer C-Verbindungen Einfluss auf die Nitrifikanten, da heterotrophe Organismen bei ausreichend vorhandener Kohlenstoffversorgung in Konkurrenz mit den autotrophen Nitrifikanten um NH₄⁺ dominieren. Das NH₄⁺-Angebot ist jedoch ausschlaggebend für die nur langsam wachsenden autotrophen Nitrifikanten, daher kann hier eine Hemmwirkung einsetzen (Robertson und Grossmann, 2007). Daneben sind auch verschiedene Hemmstoffe bekannt, welche vor allem die NH₄⁺-Oxidation aber auch die NO₂⁻-Oxidation behindern können, wie beispielsweise Metall-Ionen, Acetylen, anorganische C-Verbindungen, Phosphate oder Salze. Auch eine NO-Bildung durch Nitrit-Reduktion kann toxische Wirkung auf Nitrifikanten entfalten (Körner, 2009).

Heterotrophe Nitrifikation

Heterotrophe Nitrifikanten können neben NH₄⁺ auch organische N-Verbindungen nitrifizieren. Dabei besitzt eine Vielzahl verschiedener Organismen diese Möglichkeit, vor allem Pilze werden als effiziente heterotrophe Nitrifikanten angesehen, jedoch wird der Anteil an der gesamten Nitrifikationsleistung während der Kompostierung als gering eingeschätzt (Robertson und Groffmann, 2007).

Die heterotrophe Nitrifikation folgt zwei Reaktionspfaden. Die erste Möglichkeit ist gleichartig zur autotrophen Oxidation, wird für heterotrophe Organismen allerdings nur als sekundäre Verwendungsform der eingesetzten Enzyme angesehen. Die zweite Möglichkeit ist die Nitrifikation organischer Stickstoffverbindungen. Dieser Pfad ist größtenteils auf Pilze beschränkt und dient anders als die autotrophe Nitrifikation nicht dem Energiegewinn, sondern dem Lignin Abbau. Heterotrophe Nitrifikation ist vor allem bei Inhibition der autotrophen Organismen von Bedeutung (Paul, 2007).

2.5.2.3 *Denitrifikation*

Als Denitrifikation wird die Reduktion von Nitrat und Nitrit zu Stickoxiden und molekularem Stickstoff bezeichnet. Dabei verwenden Mikroorganismen eine Form der anaeroben Atmung bei der NO₃⁻ anstatt molekularem Sauerstoff als primärer Elektronenakzeptor genutzt wird. Daher findet Denitrifikation unter zumindest lokalem Sauerstoffmangel statt. Als Energielieferant für die Reduktionsvorgänge dient zumeist leicht verfügbarer organischer Kohlenstoff. Eine Vielzahl unterschiedlicher Mikroorganismen ist zur Denitrifikation in der Lage, der Großteil ist fakultativ anaerob. Die meisten Denitrifikanten verfügen dabei über alle notwendigen Reduktasen für eine vollständige Reduktionskette zu molekularem Stickstoff. Die einzelnen Reduktasen werden dabei mithilfe individueller Enzyme aktiviert: NO-Reduktase – nar, NO₂⁻-Reduktase – nir, NO-Reduktase – nor und N₂O-Reduktase – nos (Körner, 2009).

Durch die sequentielle Auslösung der Enzymaktivität durch den jeweils vorangegangenen Reduktionsschritt kommt es beim Start der Denitrifikation zu zeitlichen Verzögerungen zwischen den einzelnen Schritten und damit zu vorübergehenden Anreicherungen der Reduktionsprodukte (Robertson und Paul, 2007).

Die Reduktionsschritte werden allgemein durch Sauerstoffanwesenheit gestoppt, die Sensitivität nimmt von der NO₃⁻-Reduktase zur N₂O-Reduktase hin zu, besonders die

N_2O -Reduktase ist empfindlich gegenüber der Anwesenheit von Sauerstoff. Dabei können bei jedem einzelnen Reduktionsschritt die Umsetzungsstoffe an die Substratlösung abgegeben werden und damit zu einer unvollständigen Denitrifikation führen.

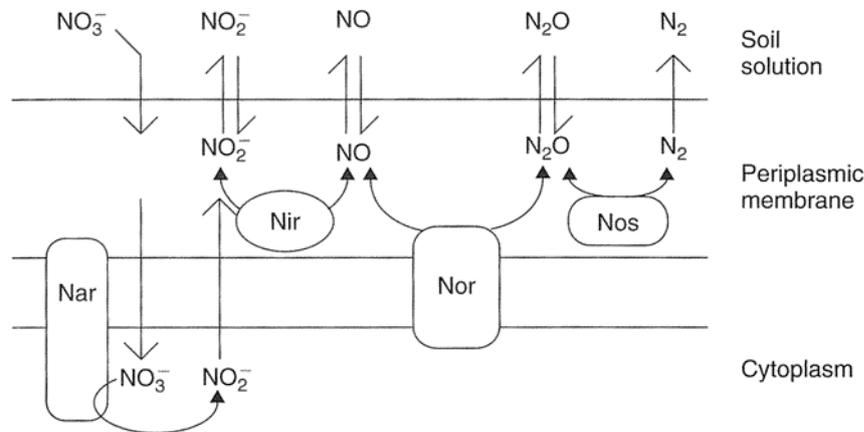


Abbildung 4: Denitrifikationsschritte und –enzyme in Böden (Robertson und Paul, 2007).

Durch die unvollständige Umsetzung kann es dabei zu Emissionen von NO_2^- , NO und N_2O kommen. Bei einem Wechsel von anaeroben zu aeroben Bedingungen wird hier zuerst die N_2O -Reduktase gestoppt, N_2O entweicht somit als gasförmige Emission (Körner, 2009).

Milieubedingungen

- Die Sauerstoffversorgung ist bei der Denitrifikation ein zentraler Parameter. Durch die Inhibition der Denitrifikation bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff setzt diese erst bei O_2 -freiem Milieu ein, da die Sauerstoffatmung im Vergleich energetisch effizienter ist. Durch die Struktur des Kompostmaterials kann jedoch selbst bei optimalen Bedingungen Denitrifikation stattfinden. Das Substrat besteht generell aus Aggregaten, welche sich ihrerseits aus mineralischen Partikeln und organischer Substanz zusammensetzen. Die mineralischen und organischen Partikel werden dabei durch Verbindungen aus Polysacchariden zusammengehalten und sind mit einem dünnen Wasserfilm umgeben. Im Zentrum dieser Aggregate kann es auch bei optimaler Sauerstoffversorgung zu anaeroben Zonen und damit zu Denitrifikation kommen. Bestimmend für die N_2O -Emissionen ist hier jedoch der Wechsel zwischen anaeroben und aeroben Bedingungen aufgrund der hohen Sensitivität der N_2O -Reduktase (Robertson und Groffmann, 2007).

- Die Aktivität der Denitrifikanten ist außerdem von der Konzentration von NO_3^- bzw. bei heterotrophen Organismen zusätzlich von leicht verfügbaren C-Verbindungen abhängig. Bei einem Überangebot an C-Verbindungen kann es jedoch zu einer dissimilatorischen Umsetzung zu NH_4^+ anstatt einer Denitrifikation kommen. Der optimale Temperaturbereich der meisten Denitrifikanten liegt im mesophilen Bereich bei 18-40 °C, es existieren jedoch auch thermophile Organismen, welche bei einem Temperaturbereich bis 75 °C NO_3^- reduzieren. Hier kommt es jedoch auch zu verstärkten N_2O -Emissionen (Körner, 2009).

- Das pH-Optimum für Denitrifikanten liegt bei 6 - 8, bei höheren Werten kann es zu einer Anreicherung von NO_2^- kommen. Der pH-Wert steigt bei starker Denitrifikation durch Protonenverbrauch an (Körner, 2009).

- Ein hoher Wassergehalt kann indirekt durch Verdrängung von Sauerstoff aus den Poren und damit der Bildung anaerober Zonen zur verstärkten Denitrifikation beitragen (Blume et al., 2010).

-Es existieren einige bekannte Hemmstoffe, die die einzelnen Reduktasen verlangsamen oder stoppen können, z. B. Pestizide, Schwefelverbindungen, Acetylen, etc. Auch hohe Konzentrationen von NO_3^- bzw. NO_2^- können zu einer Hemmung der N_2O -Reduktase und damit Lachgasemissionen führen (Robertson und Groffmann, 2007).

2.6 Pflanzenkohle

2.6.1 Definition

Gemäß Europäischem Pflanzenkohlezertifikat ist Pflanzenkohle:

„... ein heterogenes Material, das durch Pyrolyse aus nachhaltig gewonnenen Biomassen hergestellt wird und vorwiegend aus polyaromatischen Kohlenstoffen und Asche besteht...“ (ECB, 2012).

Der Begriff Pflanzenkohle (engl. biochar) wurde dabei erstmals 1998 als Begriff für die festen Rückstände der Pyrolyse von Biomasse verwendet. Damals konzentrierte sich das Interesse an pyrolysierten Biomasse auf die Nutzung als energetische und chemische Ressource. Durch systematische Erforschung der Terra-Preta-Böden in Amazonien änderte sich der Forschungsschwerpunkt hin zur Anwendung als Bodenzuschlagsstoff (Spokas et al., 2011a).

Nach Lehmann und Joseph (2015) gibt es vier Hauptziele der Pflanzenkohlenutzung:

- Reduktion von Treibhausgasen
- Bodenverbesserung
- Energieproduktion
- Abfallmanagement

Das Ziel der Reduktion klimarelevanter Emissionen ist dabei als übergreifendes Motiv der Pflanzenkohleanwendung zu sehen und integraler Bestandteil der anderen. Diese Arbeit konzentriert sich auf den Einfluss auf klimarelevante Emissionen in den Bereichen des Abfallmanagements und indirekt auch der Bodenverbesserung, genauer den Lachgasemissionen bei der Kompostierung. Der Anwendung von Pflanzenkohle wird dabei das Potential zur Vermeidung klimarelevanter Emissionen aus dem Kompostierungsprozess zugeschrieben, wenngleich aktuell erst wenige Studien zu den Auswirkungen der Pflanzenkohleanwendung auf die N_2O -Emissionen publiziert sind. Daher muss auf Ergebnisse aus dem Bereich der Bodenforschung zurückgegriffen werden, da hier bereits zahlreiche Studien existieren.

2.6.2 Produktionsverfahren

Pflanzenkohle kann durch eine Vielzahl verschiedener Verfahren produziert werden. Die relevantesten Pyrolyseverfahren sind dabei die langsame Pyrolyse, die schnelle Pyrolyse, die Flash-Karbonisierung und die Vergasung (Boateng et al., 2015).

Da für den experimentellen Teil dieser Arbeit das Produktionsverfahren der eingesetzten Pflanzenkohlen die Langsame Pyrolyse ist, wird auf eine nähere Beschreibung der anderen Verfahren verzichtet.

Langsame Pyrolyse

Pflanzkohle wird per Definition durch die Erhitzung von Biomasse unter Sauerstoffabschluss hergestellt. Dies wird als Pyrolyse bezeichnet, wobei `lysis` die Auflösung der thermischen Bindungen unter dem Einfluss von Hitze – `pyr` - bedeutet. Die Pyrolyse ist ein thermo-chemischer Umwandlungsprozess und Bestandteil jedes Verbrennungs- oder Vergasungsprozesses (Libra et al., 2011). Der Prozess kann, abhängig von der Reaktionstemperatur, sowohl exothermen als auch endothermen Charakter aufweisen. Mit steigender Temperatur nimmt der exogene Charakter ab und die Reaktion wird endotherm (Kaltschmitt et al., 2009, Spokas et al., 2012). Bei jeder Pyrolyse von Biomasse entstehen drei unterschiedliche Produkte in unterschiedlichen Mengenzusammensetzungen:

- a) nichtkondensierbares Gas – Syngas,
- b) kondensierbare Flüssigkeit – Bio-Öl und
- c) Feststoff – Pflanzkohle.

Durch die maximale Pyrolysetemperatur, die Heizrate und die Verweilzeit kann die Mengenzusammensetzung beeinflusst werden (Boateng et al., 2015).

Das Ziel der langsamen Pyrolyse zur Biokohleherstellung ist die Maximierung des Feststoffanteils. Der Prozess ist gekennzeichnet durch langsames Aufheizen ($<100\text{ °C min}^{-1}$) auf mittlere bis hohe Temperatur (350-900 C°) und Verweilzeiten zwischen mehreren Minuten und Tagen (Boateng et al., 2015). Das Aufheizen wird entweder durch Verbrennung eines Teils der eingebrachten Biomasse oder durch externe Beheizung durchgeführt, der Prozess kann bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck stattfinden (Sohi et al., 2009).

Bei der Langsamen Pyrolyse entstehen als Endprodukte:

- a) Schwach energetisches Gas - ca. 40 – 75 % FM,
- b) leicht-saure Flüssigkeiten - ca. 0 – 15 % FM und
- c) Pflanzkohle - ca. 20 – 50 % der FM mit einem Kohlenstoffgehalt von bis zu 90 % FM (Boateng et al., 2015).

Die Kohlenstofffixierung variiert je nach eingesetzter Biomasse, den durchgeführten Vorbehandlungen und den Prozessparametern. Nach Many (2012) sind vor allem die Partikelgröße, die Maximaltemperatur und die Druckbedingungen für unterschiedliche Kohlenstofffixierungsraten verantwortlich, wobei eine niedrige Temperatur, große Partikelgröße und erhöhter Druck zu höheren Fixierungsraten führen. Erhöhter Druck führt dabei zu einem geringeren Energiebedarf des Prozesses, jedoch auch zu einer verminderten Oberfläche der Pflanzkohle, sowie zu Teerbildung. Die meisten modernen Verfahren verzichten daher auf eine Druckerhöhung, um Schäden an den Anlagen zu vermeiden (Boateng et al., 2015).

2.6.3 Eigenschaften von Pflanzkohle

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Pflanzkohle weisen allgemein eine große Heterogenität auf. Neben der grundlegenden Unterscheidung zwischen den verschiedenen Produktionsverfahren, sind auch die Prozessführung und die Inputmasse ausschlaggebend. Eine Generalisierung gestaltet sich daher schwierig.

Pflanzkohle kann verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, die eine Lachgasreduktion potentiell fördern können. Nach Van Zwieten et al. (2015) gelten vor allem eine große spezifische Oberfläche, eine hohe Porosität,

ein hoher Anteil aromatischer Kohlenstoffverbindungen, der hohe pH-Wert, die Bioverfügbarkeit von Kohlenstoff und Stickstoff, die Kationenaustauschkapazität, sowie die Wasserhaltekapazität als bedeutsam. Daraus ergibt sich bei Einbringung in Kompostsubstrat auch eine Änderung der Milieubedingungen für Mikroorganismen und kann zu Änderungen der Populationszusammensetzung und -menge durch veränderte Habitatbedingungen führen. Diese Eigenschaften von Pflanzenkohlen werden sowohl durch das Ausgangsmaterial, als auch durch die Prozessbedingungen während der Pyrolyse bestimmt und können große Variationen aufweisen (Thies et al., 2015). Daher werden im Folgenden nur die für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften beschrieben.

2.6.3.1 *Ausgangsmaterial*

Das Ausgangsmaterial bestimmt bis zu einem gewissen Grad die endgültigen chemischen Eigenschaften sowie die Molekülstruktur der Pflanzenkohle. Vor allem bei niedrigen Maximaltemperaturen (HTT – highest treatment temperature) der Pyrolyse bleibt die Grundstruktur erhalten und sichtbar (Lehmann und Joseph, 2015). Bei höheren Temperaturen (ab ca. 400 °C) kommt es jedoch zu einer fortschreitenden Zersetzung der ursprünglichen Struktur der Biomasse (Chia et al., 2015).

Die Stoffzusammensetzung des Ausgangsmaterials hat dabei Auswirkungen auf die physikalischen Vorgänge während der Pyrolyse. Pflanzliche Biomasse besteht hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die relativen Anteile variieren dabei je nach Inputmaterial und können bis zu 95 % der Biomasse ausmachen (Kaltschmitt et al., 2009). Diese Strukturbausteine besitzen jeweils unterschiedliche Reaktionen auf die Pyrolysetemperatur und die Druckverhältnisse, sowie unterschiedliche Zersetzungsraten.

Unter Normaldruck wird Hemicellulose zwischen 220-315 °C und zwischen 315-400 °C Cellulose zersetzt. Bei Lignin beginnt die Zersetzung bereits ab einer Temperatur von 160 °C, bei 900 °C sind jedoch nach wie vor 40 % des Lignins vorhanden (Yang et al., 2007). Dies ist für das feste Endprodukt von großer Bedeutung, da die Stabilität bzw. die Zersetzung dieser Stoffe den Inkohlungsgrad bei gegebener Temperatur bestimmen (Kaltschmitt et al., 2009). Während des Pyrolysevorgangs kommt es generell zur Bildung von flüchtigen und nichtflüchtigen Zwischenprodukten. Durch die in die Gasphase übergegangenen entwichenen Bestandteile verändert sich die Struktur des Materials, allgemein wird die Porosität und Oberfläche dabei erhöht. Durch unterschiedliche Inhaltstoffe des Inputmaterials können hier aber bedeutende Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenkohlen entstehen. So können vor allem bei der Zersetzung von Cellulose bedeutende Mengen kondensierbarer organischer Gase entstehen, weiteren Reaktionsschritten ausgesetzt sein und schlussendlich an der Oberfläche der Pflanzenkohle als Kondensat verbleiben. Diese kondensierten Gase können für einen bedeutenden Anteil des Gehalts an leicht verfügbarem Kohlenstoff in Pflanzenkohle verantwortlich sein (Bai et al., 2013).

Auch der Aschegehalt der Inputmaterialien hat Einfluss auf die Pflanzenkohleeigenschaften, da es bei hohen Temperaturen zu Ascheschmelzungen und damit zu für Pflanzenkohle untypischen Eigenschaften, wie einer geringen Reaktivität oder Oberfläche führen kann (Guo und Lua, 1998). Laut Brown et al. (2006) existieren außerdem materialspezifische Temperaturmaxima, welche bei Überschreitung zu einer rapiden Veränderung der Pflanzenkohlestruktur führen (Kapitel 2.6.3.4).

2.6.3.2 Prozessführung

Bei der Prozessführung wird zwischen dem primären und den sekundären Parametern unterschieden. Der primäre Parameter ist die Maximaltemperatur (HTT-highest treatment temperature), da diese das Ausmaß der physikalischen Zersetzungen bestimmt. So verändert sich die molekulare Struktur von Pflanzenkohle durch eine Erhöhung der HTT zunehmend (Kapitel 2.6.3.3)(Chia et al., 2015).

Die sekundären Parameter der Pyrolyse sind die Heizrate, der Betriebsdruck und die Verweildauer, wobei die Heizrate als dominierender sekundärer Parameter angesehen wird. Durch eine langsame Heizrate können flüchtige Bestandteile durch die vorhandenen Poren des Ausgangsmaterials entweichen, die Struktur wird dabei größtenteils erhalten. Durch eine Erhöhung der Heizrate wird die Verflüchtigung gasförmiger Zwischenprodukte jedoch behindert, da durch die gleichzeitige Bildung einer großen Menge gasförmiger Stoffe diese nicht mehr entweichen können und stattdessen Reaktionen mit den sie umgebenden Strukturen eingehen (Bai et al., 2013). Ein schnelles Aufheizen kann außerdem zu lokal erhöhten Temperaturen und damit einem teilweisen Schmelzen der Kohlepartikel und einer gleichmäßigeren, reaktionsträgeren Oberfläche führen. Auch eine mechanische Rissbildung durch die ungleichmäßige Erhitzung zwischen Partikelinnerem und der Oberfläche kann dabei auftreten (Brown et al., 2006).

Der Betriebsdruck hat primär Auswirkungen auf die Zusammensetzung der bei der Pyrolyse entstehenden Produkte (Boateng et al., 2015). Da der Großteil der Pyrolysereaktoren jedoch bei Atmosphärendruck betrieben wird, wird auf eine Erklärung der Auswirkungen dieses Parameters verzichtet.

2.6.3.3 H/C_{org} -Verhältnis

Die Pyrolyse von Biomasse folgt prinzipiell dem Prozess der natürlichen Inkohlung. Dieser findet in zwei Hauptphasen statt. In der ersten Phase – der Diagenese - wird Biomasse oxidiert, und anschließend durch anaeroben Abbau zersetzt, das Endprodukt ist Torf. Die zweite Phase ist eine thermo-chemische Umwandlung – die Metamorphose. Mit steigender Temperatur und steigendem Druck entweichen vor allem Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Torf – das O/C_{org} - und H/C_{org} -Verhältnis wird kleiner. Der relative Kohlenstoffanteil steigt und der Torf entwickelt sich zu Braunkohle (ab 40 C°), Steinkohle (40-100 C°) bzw. Graphit als reinem Kohlenstoff (100-330 C°)(Ramke et al., 2010).

Bedeutend ist bei diesem Prozess die chemische Veränderung der Molekülstruktur der umgewandelten Biomasse. Durch die komplexen Mischungen verschiedener organischer Moleküle erfolgt die Charakterisierung von Kohle nicht durch Strukturformeln, sondern durch ein Zweiphasenstrukturmodell. Nach diesem Modell setzt sich Kohle aus einer makromolekularen Phase und einer in sie eingeschlossenen molekularen Phase bestehend aus einer Vielzahl kleiner Moleküle zusammen. Die makromolekulare Phase wird dabei als Netzwerkstruktur aus hexagonalen Kohlenstoff-Aromaten verstanden. Diese können entweder durch Van-der-Waals-Kräfte oder über Brückenglieder (z.B. Sauerstoffbrücken) miteinander verbunden sein und funktionelle Gruppen tragen (Karcher und Jakubke, 2001).

Während der Inkohlung findet ein gleichzeitiger Umbau beider Phasen statt. Während bei Braunkohle das makromolekulare Netzwerk aus Ein- und Zweikernaromaten und einer großen Anzahl funktioneller Gruppen mit zumeist Sauerstoff als Heteroatom besteht (z.B. Carboxy- oder Hydroxygruppen), verändert sich diese Netzwerkstruktur bei Erhöhung der Temperatur. Dabei wird einerseits der

Großteil der funktionellen Gruppen abgespalten, andererseits erfolgt eine Depolymerisation der Netzwerkstruktur mit anschließender Ringkondensation reiner Kohlenstoffaromaten. Die entstehende Steinkohle besteht dann bereits aus einem makromolekularen Netzwerk aus polycyclischen Kohlenstoffaromaten mit vier bis fünf Aromatenkernen. Durch die Ringkondensation erhöht sich dabei die Größe der Aromaten, während die Depolymerisation den Anteil der Molekülphase erhöht und damit die Verbindungen zwischen den Aromaten festigt (Karcher und Jakubke, 2001).

Beim weiteren Umbau zu Anthrazit weist die Makromolekülphase bereits polycyclische Kohlenstoffaromaten mit bis zu 40 kondensierten Aromatenringen auf, gleichzeitig vermindert sich die Molekülanzahl der Brückenglieder. Dadurch kommt es zu einer fortschreitenden Kristallisation des Kohlenstoffs, die Vernetzung findet vermehrt über Van-der-Waals-Kräfte statt. Der weitere Umbau zu Graphit als reinem Kohlenstoff erfolgt über die vollständige Entfernung der Brückenglieder und die Entstehung von parallelen kristallisierten Graphenebenen und ausschließlicher Vernetzung über Van-der-Waals-Kräfte (Karcher und Jakubke, 2001).

Der Umbau von Kohlenstoffverbindungen bei der Pyrolyse folgt grundsätzlich der natürlichen Graphitentstehung, findet jedoch unter extrem verkürzten Zeitspannen, stark erhöhten Temperaturen und einem niedrigerem Druck statt und weist daher Unterschiede in der Molekülstruktur von Pflanzenkohle gegenüber natürlicher Kohle auf.

Auch das Inputmaterial ist hier entscheidend. Während der Biomasseinput bei der natürlichen Inkohlung bereits vor der thermo-chemischen Umwandlung bedeutende biologische Ab- und Umbauprozesse durchlaufen hat, trifft das auf das Inputmaterial der Pflanzenkohleherstellung im Allgemeinen nicht zu. Die Stoffzusammensetzung ist daher weniger homogen und beinhaltet auch einen höheren Anteil flüchtiger organischer Substanzen (Karcher und Jakubke, 2001; Spokas et al., 2012).

Die Molekülstruktur von Pflanzenkohle wird nach Keiluweit et al. (2010) mittels dynamischem Molekül-Modell in 4 unterschiedliche Erscheinungsformen eingeteilt: Übergangskohle, amorphe Kohle, Verbundkohle sowie turbostratische Kohle.

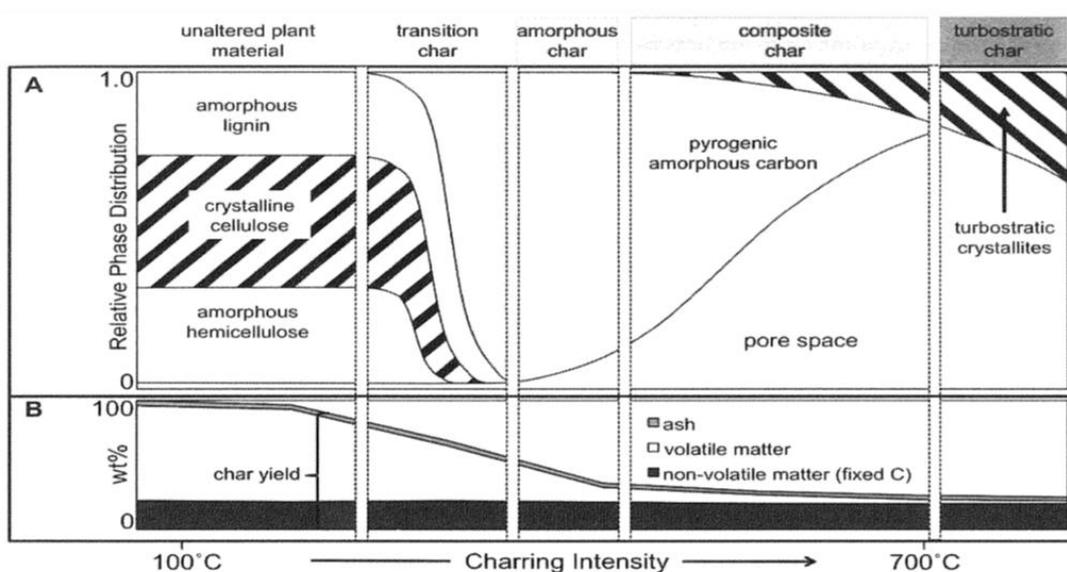


Abbildung 5: Darstellung der dynamischen Molekülstruktur des Kohlenstoffanteils von Pflanzenkohle entlang des Inkohlungsgradienten und schematische Darstellung der Kohlephasen (Keiluweit et al., 2010).

Dabei beschreibt das Modell die makromolekulare Netzwerkstruktur der Pflanzenkohle abhängig von der Maximaltemperatur der Pyrolyse (HTT). Während der Temperaturerhöhung der Pyrolyse kommt es dabei zu unterschiedlichen, teils abrupt ineinander übergehenden Vorgängen (Kleber et al., 2015). Bis zu einer Temperatur von 150 °C entweicht hauptsächlich H₂O aus der Biomasse. Ab 200 °C kommt es dann bereits zu einer Veränderung der Molekülstruktur durch Zersetzung von Zellulose, Hemicellulose und Lignin (Keiluweit et al., 2010).

Ähnlich der Braunkohleentstehung entstehen dabei Einkernaromaten, jedoch sind diese meist voneinander isoliert, der Großteil des Kohlenstoffs ist in Biopolymeren gebunden. Diese aus einem Großteil von Biopolymeren sowie einfachen Aromaten mit funktionellen Gruppen mit oder ohne Heteroatom bestehende Pflanzenkohle wird dabei als Übergangskohle bezeichnet. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur kommt es dann zur vermehrten Depolymerisation der großen Biomoleküle und zur Bildung von Zwei- und Dreikernaromaten durch Polykondensation, amorphe Kohle entsteht (Kleber et al., 2015).

Der Unterschied zur natürlichen Kohle besteht dabei in dem geringeren Kohlenstoffgehalt und der geringeren Anzahl an Aromatenkernen pro Ringebene. Dadurch besteht eine größere Außenfläche der Ebenen und damit eine größere Anzahl an funktionellen Gruppen. Amorphe Kohle beinhaltet auch noch bedeutende Mengen flüchtiger organischer Verbindungen in der Molekülphase, welche als Brückenglieder zwischen den amorphen Ringebenen fungieren. Bei steigender Temperatur erhöht sich hier das Porenvolumen durch die Vergrößerung der einzelnen Ringebenen und die noch nicht vorhandene Ordnung in der dritten Dimension (Kleber et al., 2015).

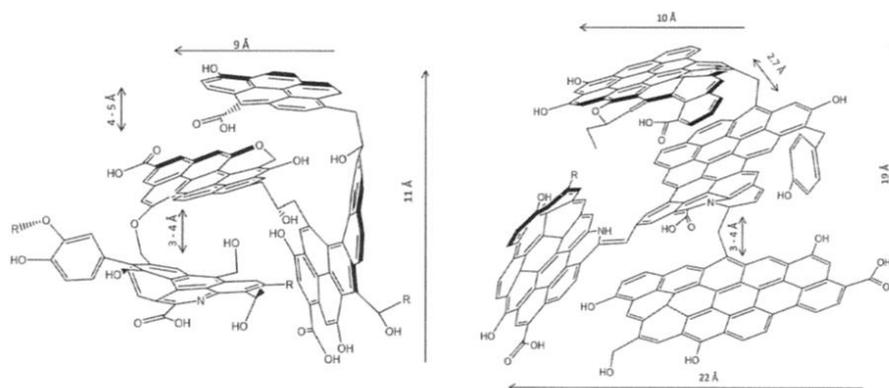


Abbildung 6: Chemisches Strukturmodell von Pflanzenkohle produziert bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) (Kleber et al., 2015).

Zwischen 400 und 500 °C beginnt die Polykondensation der amorphen Kohlenstoffaromaten, es bilden sich größere kondensierte aromatische Ringebenen mit drei bis fünf Aromatenkernen. Neben der kleineren Anzahl an Aromatenkernen als bei der vergleichbaren Steinkohle, bildet die Pflanzenkohle außerdem turbostratisch ausgerichtete Kristalle. Hier sind die Kohlenstoffebenen in der dritten Dimension parallel zueinander ausgerichtet, jedoch untereinander verdreht (Bourke et al., 2007).

Zwischen den turbostratisch angeordneten Kohlenstoffebenen und dem verbundenen amorphen Kohlenstoff können außerdem noch Nicht-Kohlenstoffatome aus der Molekülphase als Brückenglieder eingebunden sein, welche die Abstände

zwischen den Kohleformen im Vergleich zu rein turbostratisch angeordnetem Kohlenstoff erhöhen und dadurch zu einem generell hohen Anteil an Porenvolumen und funktionellen Gruppen führen (Laine und Yunes, 1992). Diese Kohle wird aufgrund des gleichzeitigen Vorkommens von amorpher und turbostratischer Kohlenstoffverbindungen als Verbundkohle bezeichnet (Kleber et al., 2015). Ab einem Temperaturniveau von ca. 700 °C ist die Verbundkohle vollständig kristallisiert, die Molekülphase größtenteils entwichen und wird daher als turbostratische Kohle bezeichnet (Bourke et al., 2007). Durch die größtenteils vollständige Ringkondensation, die parallele Ausrichtung der turbostratischen Ebenen und die Verbindung zwischen den Ebenen über schwache van-der-Waalsche-Kräfte, verringert sich hier das Porenvolumen wieder. Ebenso wird der Anteil funktioneller Gruppen geringer, da die hexagonalen Kohlenstoffaromate in einer kristallinen Struktur eingebunden sind (Cao et al., 2012). Bei weiterer Erhöhung auf für die langsame Pyrolyse untypische Temperatur von 3500 °C kommt es zu einer weitgehenden Graphitisierung und damit zu einer Ausrichtung der Kohlenstoffebenen untereinander (Chia et al., 2015).

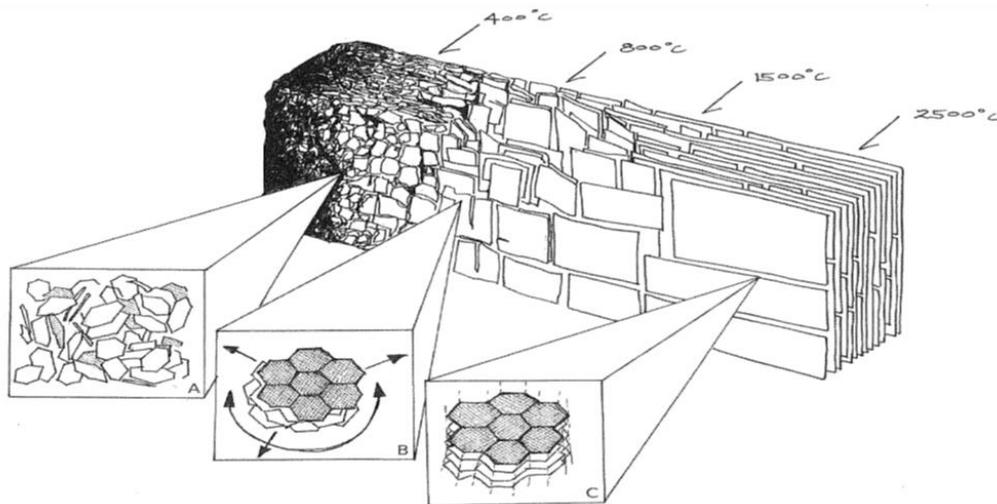


Abbildung 7: Kohlenstoffstruktur von Pflanzenkohle in Abhängigkeit der maximalen Pyrolysetemperatur. (A): Amorphe Kohle, (B): Turbostratische Kohle und (C): Graphitische Kohle (Chia et al., 2015).

Die Bedeutung der geometrischen Anordnung bzw. der Makromolekülstruktur ergibt sich aus dem Einfluss auf die Reaktivität der Pflanzenkohle (Kleber et al., 2015). Während diese bei amorpher Kohle und Verbundkohle durch die Anzahl der funktionellen Gruppen bestimmt wird, ist dies bei turbostratischer Kohle durch deren geringe Anzahl nicht der Fall. Der Grund für die Reaktivität turbostratischer Kohle liegt dagegen in der Delokalisierung von π -Elektronen bei vollständigen Kohlenstoffaromaten (Bourke et al., 2007). Diese findet statt, wenn alle Atome des hexagonalen Kohlenstoffringes sp^2 -hybridisiert sind und somit in einer Ebene liegen. Außerdem müssen gemäß der Hückel-Regel $(4 \cdot n + 2)$ - π -Elektronen (mit $n = 0; 1; 2; \dots$) vorhanden sein, wie dies bei hexagonalen Kohlenstoffringen der Fall ist (Kleber et al., 2015). Eine Delokalisierung bedeutet, dass die Elektronen nicht auf ein p-Orbital beschränkt sind, sondern Molekülorbitalen angehören, welche sich über mehrere Kohlenstoffatome erstrecken. Die Orbitale befinden sich dabei senkrecht ober- und unterhalb der Atomebene. Durch die Delokalisierung der π -Elektronen in den Molekülorbitalen kommt es zu einer Polarität der Kohlenstoffringe mit erhöhter Elektronendichte ober- und unterhalb der Atomebene und niedriger Elektronendichte auf der Atomebene (Keiluweit und Kleber, 2009).

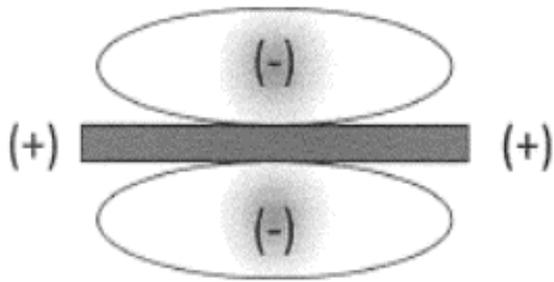


Abbildung 8: Seitenansicht eines aromatischen Ringes. Der dunkle Streifen repräsentiert einen Benzol-Ring. Das π -System ober- und unterhalb der Ringebene führt zu einer Quadrupol-Anordnung mit je zwei Seiten negativer und positiver Polarität (Kleber et al., 2015).

Durch die Anordnung in aromatischen Kohlenstoffringebenen ergibt sich bei Vorhandensein einer elektronegativen funktionellen Gruppe an den Rändern der Ebene eine Verschiebung der delokalisierten π -Elektronen in Richtung der funktionellen Gruppe. Dadurch kommt es zur Eigenschaft turbostratischer

Pflanzenkohle gleichzeitig als Elektronenakzeptor und -donator zu wirken (Kleber et al., 2015). Die Delokalisierung der π -Elektronen führt bei turbostratischer Kohle auch zu einer relevanten Anzahl ungepaarter Elektronen (Bourke et al., 2007). Die Anzahl dieser als Radikale bezeichneten

Elektronen erhöht sich dabei mit steigender turbostratischer Kristallisation. Zusammen mit der Eigenschaft von Pflanzenkohle als Elektronenakzeptor und -donator zu wirken, ergibt sich dadurch das hohe Redoxpotential und die guten Adsorptionsfähigkeiten von Hochtemperaturpflanzenkohlen (Klüpfel et al., 2014). Dabei zeigt sich, dass der Anteil funktioneller Gruppen mit steigender Temperatur abnimmt, der Anteil an π -Elektronen und Radikalen hingegen zunimmt und zwischen 400–1000 °C HTT kontinuierlich steigt (Bourke et al., 2007; Joseph et al., 2010).

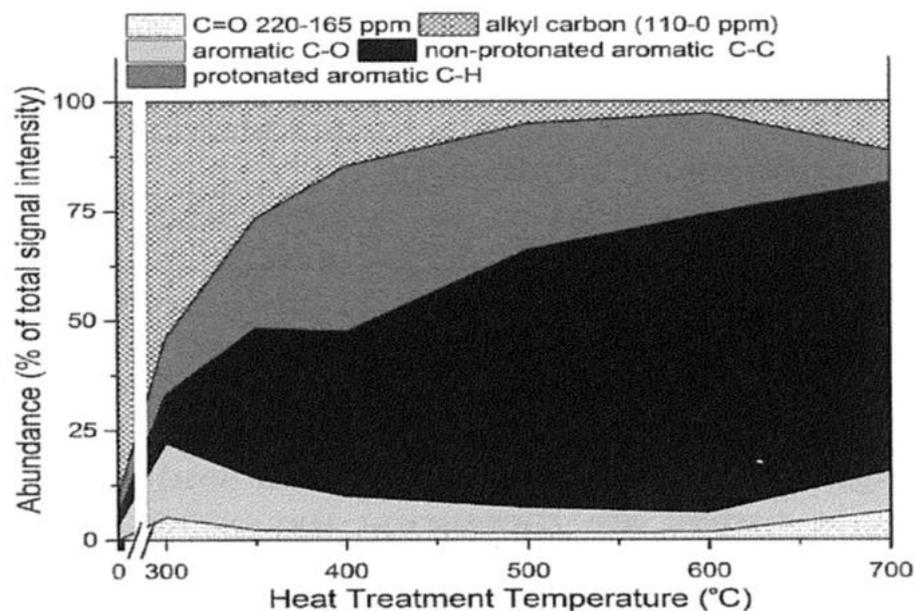


Abbildung 9: Relative Verteilung aromatischer Komponenten in Ahorn-Pflanzenkohle. (C-O): C-Ring verbunden mit einer O-funktionellen Gruppe, (C-H): C-Ring verbunden mit H, (C-C): C-Ring umgeben von anderen C-Ringen (Kleber et al., 2015).

Als Parameter für den Inkohlungsgrad und somit die Aromatisierung von Pflanzenkohle wird das H/C_{org} - und O/C_{org} -Verhältnis herangezogen. Je geringer das H/C_{org} -Verhältnis, desto mehr mehrdimensionale aromatische Kohlenstoffverbindungen liegen vor und desto stabiler ist die Kohle in Bezug auf mikrobiellen und chemischen Abbau (Verheijen et al., 2010).

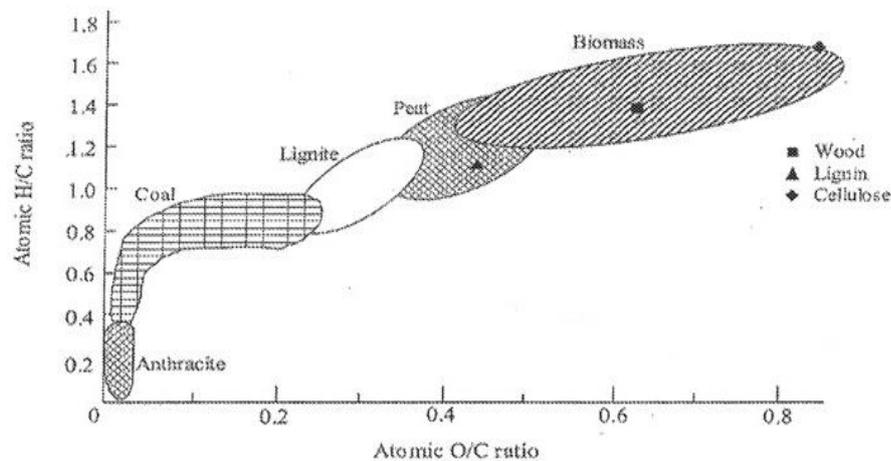


Abbildung 10: Van-Krevelen-Diagramm (Clingan, 2013).

Es liegt nahe diesen Parameter daher für die Pflanzenkohleklassifizierung einzusetzen. Im europäischen Pflanzenkohlezertifikat ist daher ein Grenzwert von $H/C_{org} < 0,6$ und $O/C_{org} < 0,4$ vorgegeben (EBC, 2012).

Cayuela et al. (2015) fanden in einer Metastudie einen statistischen Zusammenhang zwischen dem H/C_{org} -Verhältnis von in Böden eingebrachter Pflanzenkohle und den daraus resultierenden Reduktionen der Lachgasbildung. Dabei zeigte sich, dass unabhängig von Ausbringungsrate, C/N-Verhältnis und anderen Parametern, ein enges H/C_{org} -Verhältnis von $< 0,4$ zu höheren Reduktionen führte (Kapitel 2.6.5).

2.6.3.4 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche bezeichnet die Summe aller Grenzflächen zwischen fester und gasförmiger bzw. zwischen fester und flüssiger Phase. Eine geringe Partikelgröße sowie ein hoher Anteil an Porosität erhöhen dabei die spezifische Oberfläche. Pflanzenkohlen erreichen dabei Werte zwischen $0,5 \text{ m}^2$ und 500 m^2 , mit spezieller Vorbehandlung können auch Werte bis zu $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden (Abel et al., 2013; Chia et al., 2015). Die Oberfläche setzt sich dabei aus der äußeren Oberfläche sowie zum größten Teil aus der inneren Oberfläche zusammen, welche durch Mikro-, Meso- und Makroporen gebildet wird. Der Durchmesser von Mikroporen wird hier als $< 2 \text{ nm}$, von Mesoporen als $2\text{-}50 \text{ nm}$ und von Makroporen als $> 50 \text{ nm}$ angesehen (Chia et al., 2015). Die spezifische Oberfläche kann dabei als Indikator für die Reaktionsfähigkeit der Pflanzenkohle angesehen werden, da Reaktionen nur an der Oberfläche stattfinden können. Die Porengrößenverteilung ist dagegen entscheidend für die Art der Reaktionen. Während Makroporen relativ große Volumina aufweisen können und damit potentielle Habitate für Mikroorganismen darstellen, sind Mesoporen hauptsächlich für die Adsorption gasförmiger und flüssiger Stoffe geeignet (Lua et al., 2004). Die geringen Volumina von Mikroporen hingegen lassen größtenteils nur noch Reaktionen mit gasförmigen Stoffen zu und machen meist den bedeutenden Anteil der Oberfläche aus (Chia et al., 2015).

Die Oberflächengröße wird allgemein von der HTT, der Prozessdauer sowie dem Ausgangsmaterial bestimmt. Durch eine Erhöhung der HTT, sowie eine längere Verweildauer erhöht sich im Allgemeinen auch die Porenanzahl und damit die spezifische Oberfläche (Chia et al., 2015). Jedoch gibt es eine materialabhängige Maximaltemperatur der Pyrolyse, bis zu der sich die ursprüngliche Struktur des Ausgangsmaterials erhalten bleibt und flüchtige organische Substanzen vorhanden

sind. Bis zu diesem Punkt erhöht sich die Oberfläche bei einer Erhöhung der Temperatur, bis es zur vollständigen turbostratischen Kristallisation der Kohlepartikel kommt und die Oberflächengröße abnimmt (Brown et al., 2006). Auch bei niedrigen Temperaturen kann es jedoch bei hohen Heizraten auch zum Schmelzen der Kohlepartikel bzw. der anorganischen Bestandteile kommen, die Oberflächengröße nimmt dann durch Porenverschluss rapide ab, wobei dies vor allem auf eine Verringerung der Mikroporen zurückzuführen ist (Cetin et al., 2004). Brown et al. (2006) fanden für Kiefern-Pflanzenkohle diese Maximaltemperatur bei 750 °C.

2.6.3.5 Schüttdichte

Die Schüttdichte ist generell abhängig von der Partikelgröße, dem Porenvolumen sowie der inneren Dichte der Kohlemoleküle. Während die innere Dichte unabhängig von der HTT ist, bestehen zwischen der Partikelgröße bzw. dem Porenvolumen und der HTT Abhängigkeiten (Brewer et al., 2009). Während das Porenvolumen bei steigender HTT generell steigt, bis es zu einem Verschmelzen der Poren kommt, verringert sich die Partikelgröße mit steigender HTT. Somit steigt die Schüttdichte mit steigender HTT kontinuierlich an, da sich sowohl der Freiraum zwischen den Partikeln als auch die Poren innerhalb der Partikel verringern (Chia et al., 2015).

2.6.3.6 Kationenaustauschkapazität

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) von Pflanzenkohle ist generell hoch (Joseph et al., 2015). Vor allem Niedrigtemperaturkohle zeigt durch den hohen Anteil an organischen funktionellen Gruppen eine hohe KAK, während diese bei Hochtemperaturkohle anfangs geringer ist (Novak et al., 2009). Jedoch verändert sich die Oberfläche von Pflanzenkohle durch Oxidationsvorgänge über den Zeitverlauf, der Anteil funktioneller Gruppen steigt. So zeigt Hochtemperaturkohle bereits innerhalb kurzer Zeit eine Veränderung der chemischen Oberfläche durch Zunahme funktioneller Gruppen mit zumeist Sauerstoff als Heteroatom (Yao et al., 2010). Eine Abnahme der KAK im Zeitverlauf kann hingegen durch Aggregatbildung von Pflanzenkohlepartikeln mit Tonmineralien und somit einer Porenverschließung auftreten (Pignatello et al., 2015).

2.6.3.7 C/N-Verhältnis

Die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff von Pflanzenkohle sind von der Inputmasse und den Prozessbedingungen abhängig. Generell verliert die Inputmasse während der Pyrolyse zwischen 10 und 60 % des Kohlenstoffs und bis zu 80 % des enthaltenen Stickstoffs. Die entstandene Pflanzenkohle weist je nach Produktionsparameter und Inputmaterial einen Kohlenstoffgehalt zwischen 10 und 90 % bzw. einen Stickstoffgehalt zwischen 0,1-5 % auf (Lehmann und Joseph, 2015). C/N Verhältnisse von Pflanzenkohle können daher eine große Bandbreite aufweisen, zwischen 14 für Lebensmittelabfälle bis zu 220 für Papierschlamm (Ippolito et al., 2015). Während das C/N-Verhältnis in Kompostmaterialien ein Indikator für den verfügbaren Kohlen- und Stickstoff ist, ist dies durch die besondere Abbaustabilität bei Pflanzenkohle nicht der Fall (Khan et al., 2014). Durch die Molekülstruktur in Form aromatischer Ringe ist der Großteil des enthaltenen Kohlenstoffs langfristig fixiert und schwer abbaubar. Der langfristig stabile Anteil von turbostratisch kristallisiertem Kohlenstoff erhöht sich mit steigender Pyrolysetemperatur und -dauer. Neben diesem Anteil findet sich jedoch auch eine leicht verfügbare C-Fraktion aus an der Oberfläche der Pflanzenkohle kondensierten Ölen oder adsorbierten organischen Molekülen (Spokas et al., 2011b; Cole et al., 2012). Der Stickstoff-Anteil ist ebenso nicht vollständig verfügbar und kann als Defekt

innerhalb von turbostratisch angeordneten Kohlenstoffringebenen fest eingebunden sein (Knicker und Skjemstad, 2000). Das C/N-Verhältnis von Kompostsubstraten nach Pflanzenkohlebeimischung muss daher kritisch hinterfragt werden.

2.6.3.8 *pH-Wert*

Während die meisten Eigenschaften von Pflanzenkohle stark von den Prozessbedingungen und der eingesetzten Biomasse abhängen, gilt der pH-Wert als relativ stabil. Pflanzenkohle hat allgemein einen basischen pH-Wert von >7 . Bei steigender Pyrolysetemperatur steigt dieser Wert durch die Zersetzung organischer funktioneller Gruppen weiter an und kann Werte > 10 erreichen (Ippolito et al., 2015).

2.6.3.9 *Biologische Eigenschaften*

Der Einfluss von Pflanzenkohle auf die Mikroorganismenpopulationen in Kompost- bzw. Bodensubstraten kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Pflanzenkohle kann dabei durch die generell große Oberfläche, die hohe Porosität, sowie die Adsorptionsfähigkeit als spezielles Habitat für verschiedenste Mikroorganismen dienen (Yoshizawa et al., 2005). Die Porengrößenverteilung bestimmt hier die Möglichkeit der Besiedelung. Während Makroporen eine Besiedelung durch die ausreichend großen Volumina erlauben, ist die Funktion von Meso- und Mikroporen aufgrund ihrer Größe die Wasser- bzw. Gasversorgung (Lua et al., 2004). Daneben kann Pflanzenkohle auch Faktoren der Kompost- oder Bodenmatrix verändern. Durch eine Änderung des pH-Werts, die Adsorption toxischer Stoffe, der Bildung lokaler anaerober Bereiche oder der erhöhten Wasserhaltekapazität kann so bestimmten Populationen ein komparativer Vorteil verschafft werden (Yoshizawa et al., 2007). Außerdem kann Pflanzenkohle als Nährstofflieferant für leicht verfügbaren Kohlenstoff bzw. Nährstoffe dienen (Singh et al., 2012). Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Auswirkungen von Pflanzenkohle auf die Kompost- bzw. Bodenbiologie sind dabei komplex und können nur schwer voneinander getrennt werden. Generell zeigt sich nach der Ausbringung von Pflanzenkohle in Böden oder Kompost eine erhöhte mikrobielle Aktivität und Respirationsrate (Steiner et al., 2015).

2.6.3.10 *Wasserhaltekapazität*

Die Wasserhaltekapazität von Pflanzenkohle gilt aufgrund der generell hohen Porosität und der guten Adsorptionseigenschaften als hoch, nach Kinney et al. (2012) kann reine Pflanzenkohle das bis zu 10-fache Eigengewicht an Wasser halten. Die Wasserhaltekapazität kann jedoch große Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenkohlen aufweisen, neben den großen Unterschieden in dem Parameter Porosität ist hier auch die Beschaffenheit der chemischen Oberfläche entscheidend. Durch eine große Anzahl hydrophober funktioneller Gruppen kann Pflanzenkohle vor allem bei niedrigen maximalen Pyrolysetemperaturen (400-500 °C) kurzfristig hydrophob wirken (Abel et al., 2013).

2.6.4 Pflanzenkohle in der Kompostierung

Der Anwendung von Pflanzenkohle in der Kompostierung werden aufgrund verschiedener Eigenschaften positive Effekte zugeschrieben. Durch die allgemein große spezifische Oberfläche und hohe Porosität von Pflanzenkohle kann diese im Kompostsubstrat als „bulking agent“ wirken und somit die Durchlüftung des Rottekörpers verbessern (Steiner et al., 2015). Durch die große Anzahl an Mikroporen können dabei neben der generellen Durchlüftung auch anaerobe Mikrozonieren verringert werden (Sonoki et al., 2013). Die verbesserte Durchlüftung

und die große Oberfläche wirken dabei auch auf die Aktivität der Mikroorganismen ein. So wurde bei Steiner et al. (2011) eine erhöhte CO₂-Respirationsrate und höhere Maximaltemperaturen aufgrund verstärkter mikrobieller Aktivität nachgewiesen. Dabei wirkt Pflanzenkohle meist als Habitat für Mikroorganismen und verbessert neben der Durchlüftung gleichzeitig die Wasserversorgung der Populationen durch die hohe Wasserhaltekapazität der Pflanzenkohle (Yoshizawa et al., 2005, 2007; Theeba et al., 2012).

Neben der Steigerung der Populationsgröße verändert sich durch das zusätzliche Habitatangebot und die veränderten Konkurrenzbedingungen auch die Populationszusammensetzung. Dabei zeigten sich verschiedene Effekte wie eine höhere Mineralisierungsrate (Fischer und Glaser, 2012) oder eine verlängerte Heißrottephase (Chen et al., 2010).

Bei der Co-Kompostierung von Pflanzenkohle kommt es außerdem zu einer Veränderung der Pflanzenkohle selbst und damit auch der Wirkungen auf den Kompostierungsprozess. Während ein bedeutender Abbau von Kohlenstoff aus der Pflanzenkohle während der Kompostierung ausgeschlossen wird (Prost et al., 2013), kann die Oberfläche oxidiert und dadurch die Eigenschaften der Kohle im Zeitverlauf geändert werden. Während bei frischer Hochtemperaturpflanzenkohle die Reaktivität hauptsächlich durch Radikale bestimmt wird, verändert abiotische und biotische Oxidation während der Kompostierung die Oberfläche. So zeigte sich bei Hua et al. (2009) eine Zunahme der Carboxyl-Gruppen um 240 % sowie der Phenol-Gruppen um 150 % innerhalb von 42 Tagen. Die Zunahme von funktionellen Gruppen ist im Kompostierungsprozess prinzipiell erwünscht, da dadurch Nährstoffe gebunden werden können. Dementgegen konnte bei Prost et al. (2013) eine Abnahme der KAK durch eine Anlagerung organischer Partikel an der Oberfläche der Pflanzenkohle und einer damit verbundenen Verstopfung von Mikroporen festgestellt werden.

Die Forschung über Auswirkungen auf gasförmige Emissionen im Rotteprozess konzentriert sich größtenteils auf Kompostierungen mit großen Anteilen tierischer Abfälle, und dabei hauptsächlich auf Schweinegülle (Steiner et al., 2015). Dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass das Inputmaterial hier lokal konzentriert und in einer homogenen Stoffzusammensetzung anfällt. Des Weiteren gestaltet sich die Verwertung großer Mengen tierischer Abfälle durch die zunehmende industrielle Tierhaltung schwierig, der hohe Stickstoffgehalt und die damit verbundenen Emissionen bieten überdies ein großes Reduktionspotential. Auch die schlechten Struktureigenschaften, die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Sauerstoffversorgung des Rottekörpers und die resultierenden NH₃-Emissionen bieten interessante Punkte für die Anwendung von Pflanzenkohle. So konnten bei der Ko-Kompostierung von 9 % Bambus-Pflanzenkohle mit Schweinegülle NH₃-Emissionsreduktion von bis zu 65 % festgestellt werden (Sonoki et al., 2013). Auch für CH₄-Emissionen konnten, hervorgerufen durch eine bessere Durchlüftung des Materials, bereits Reduktionen von bis zu 91 % (Vandecasteele et al., 2013; Spokas, 2013) festgestellt werden. Bei N₂O-Emissionen konnten Wang et al. (2013) Reduktionen von 26 % feststellen. Während Reduktionen der verschiedenen gasförmigen Emissionen bereits nachgewiesen werden konnten, ist über die Hintergründe wenig bekannt. Wang et al. (2013) konnten die N₂O-Reduktion auf eine Erhöhung der denitrifizierenden Mikroorganismen zurückführen. Dabei wurde vor allem der letzte Schritt der Denitrifikation, die N₂O-Reduktase gefördert.

Für die Ko-Kompostierung von Pflanzenkohle mit nichttierischen biologischen Abfällen existieren wenige Arbeiten. Potentiell besteht jedoch auch hier

Reduktionspotential, so zeigten Binner et al. (2004), dass bei der Kompostierung von Bioabfall der Gemeinde Wien ca. 60 % der klimarelevanten CO₂-äquivalenten Emissionen auf den eigentlichen Kompostierungsprozess entfallen und zumindest potentiell vermieden werden können. Diese setzen sich dabei zur Hälfte aus CH₄- und N₂O-Emissionen zusammen (Kapitel 2.1).

2.6.5 Einfluss auf die N₂O-Bildung

Da für die Ko-Kompostierung von Pflanzenkohle, mit Ausnahme der Arbeit von Wang et al. (2013), noch keine Arbeiten über die Auswirkungen auf die N₂O-Emissionen bekannt sind, muss hier abermals auf Ergebnisse aus der Bodenforschung zurückgegriffen werden.

In einer Meta-Studie von 56 wissenschaftlichen Publikationen fanden Cayuela et al. (2015) eine durchschnittliche Verringerung der N₂O-Emissionen von 28 % bzw. 54 % (Feld- bzw. Laborstudien). Dabei zeigte sich, dass bei zunehmend engerem H/C_{org}-Verhältnis die Reduktion größer wird (Abbildung 11).

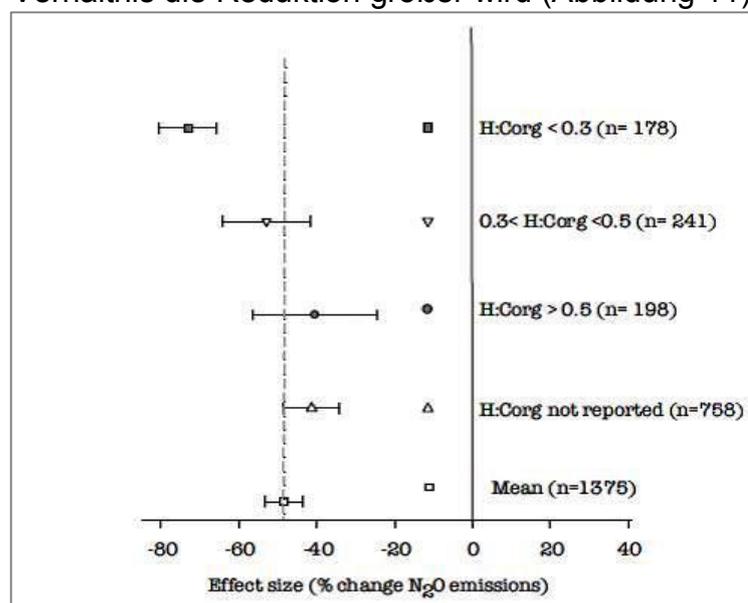


Abbildung 11: Durchschnittliche Reduktion der N₂O-Emissionen bezogen auf das H/C_{org}-Verhältnis (Cayuela et al., 2015).

Über die Ursachen der Reduktion kann jedoch nach wie vor nur spekuliert werden (Cayuela et al., 2015). Durch die komplexen N₂O-Entstehungspfade sowie die zahlreichen sich untereinander beeinflussenden Auswirkungen von Pflanzenkohle auf physikalische, chemische und biologische Parameter existiert eine Vielzahl möglicher Wirkungspfade. Daneben besteht auch durch die Inhomogenität der Pflanzenkohleeigenschaften bei unterschiedlichen Produktionsbedingungen und Inputmassen eine zusätzliche Unsicherheit bei generalisierenden Aussagen (Van Zwieten et al., 2015).

Van Zwieten et al. (2015) beschreiben sechs mögliche Wirkungspfade für die Reduktion von N₂O-Emissionen bei Anwendung in Böden.

1. Limitierung des verfügbaren Stickstoffs

Das generell große C/N-Verhältnis von Pflanzenkohle ist zwar größtenteils auf schwer verfügbaren Kohlenstoff zurückzuführen, jedoch kann vor allem bei Niedrigtemperaturpflanzenkohle trotzdem eine bedeutende Menge leicht verfügbarer C-Quellen vorhanden sein (Spokas et al., 2011b). Zusammen mit der meist großen Oberfläche und damit einem zusätzlichen Habitatangebot für Mikroorganismen kann

Pflanzkohlezugabe zu einer erhöhten Populationszahl und -aktivität führen und somit durch N-Immobilisierung zu einer Verkleinerung des Substratangebots für die Nitrifikation und Denitrifikation führen. Neben dem Einfluss auf Mikroorganismen besteht außerdem die Möglichkeit durch direkte Chemisorption von NO_3^- , NH_4^+ oder organischen stickstoffhaltigen Partikeln, das verfügbare Stickstoffangebot weiter zu verringern (Prommer et al., 2014; Dempster et al., 2014). Auch durch elektrostatische Adsorption (Physiosorption) gebundenes NO_3^- bzw. NH_4^+ kann unter Umständen für Mikroorganismen nicht mehr verfügbar sein, hier gibt es jedoch auch gegenläufige Studien (Singh et al., 2010, Taghizadeh-Toosi et al., 2012).

2. Limitierung des verfügbaren Kohlenstoffangebots und Erhöhung des pH-Wertes

Durch die gleichzeitige Erhöhung der mikrobiellen Aktivität und dem nur geringen Anteil an leicht verfügbarem Kohlenstoff, kann die Anwendung von Pflanzkohle auch zu einer Verringerung des verfügbaren Kohlenstoffanteils für bestimmte Populationen führen und in weiterer Folge den Stickstoffhaushalt verändern (Singh und Cowie, 2014). Eine weitere Möglichkeit ist die Entstehung lokaler anaerober Zonen. Durch den rapiden Anstieg der Respirationsrate können dabei außerdem lokale anaerobe Zonen entstehen, welche prinzipiell Denitrifikation begünstigen (Van Zwieten et al., 2009, Harter et al., 2013). Denitrifikationsenzyme sind dabei unterschiedlich O_2 -sensitiv, wobei der letzte Schritt, die N_2O -Reduktase durch das nos-Enzym, besonders sensitiv reagiert. Eine relative Erhöhung der nos-Enzyme gegenüber den anderen Denitrifikationsenzymen wurde bereits bei Wang et al. (2013) in einem Kompostiersversuch und bei Harter et al. (2013) in Böden festgestellt. Van Zwieten et al. (2014) und Harter et al. (2013) gehen davon aus, dass eine gleichzeitige Reduktion des verfügbaren NO_3^- - und NH_4^+ -Gehalts durch Adsorption an der Pflanzkohle und die Steigerung des pH-Wertes eine Steigerung der Reduktion von N_2O zu N_2 bewirken.

3. Oxidation von bioverfügbarem Kohlenstoff aus Pflanzkohle durch N_2O

Nach Avdeev et al. (2005) können einige aromatische und nicht-aromatische Kohlenstoffverbindungen, wie sie an der äußeren und inneren Oberfläche von Pflanzkohle vorkommen, durch N_2O oxidiert werden, als Endprodukt entsteht ein Keton und N_2 .

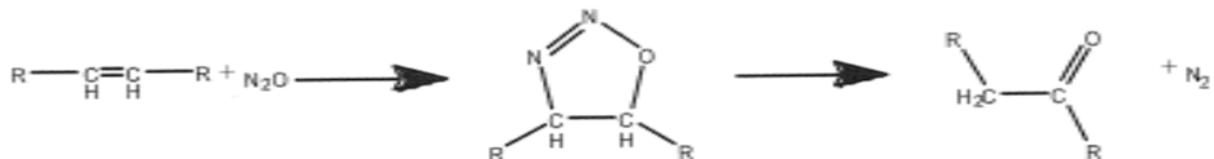


Abbildung 12: Mögliche Oxidation von aromatischen Kohlenstoff durch N_2O (Van Zwieten et al., 2015 nach Avdeev et al., 2005).

Diese Oxidation würde zu einer Verringerung der N_2O -Emissionen beitragen und das $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnis ändern. Jedoch sind diese oxidierbaren Verbindungen zu einem Großteil nicht stabil und werden in Böden meist schnell zersetzt (Bridgewater et al., 1999; Zimmermann et al., 2011). Daher würde dieser Mechanismus nach Oxidation bzw. Zersetzung aller in Betracht kommenden Verbindungen enden und somit nur kurzfristig wirken (Spokas, 2012). Durch die hohe Sorptionsfähigkeit der Pflanzkohle wäre eine Erneuerung der oxidierbaren Verbindungen durch Alterungsprozesse der Oberfläche jedoch prinzipiell möglich und könnte theoretisch zu wiederholten Oxidationsvorgängen führen (Beesley et al., 2010; Martin et al., 2012).

4. Verbesserung der Sauerstoffversorgung

Durch die hohe Porosität von Pflanzenkohle kann die Schüttdichte von Böden bzw. Kompost verringert werden, die Sauerstoffversorgung wird verbessert. Dadurch können anaerobe Zonen verhindert werden, Denitrifikation wird minimiert (Quin et al., 2014).

5. Mikrobielle Inhibition

Während der Pyrolyse von Biomasse finden thermo-chemische Umsetzprozesse statt, dabei können verschiedenste organische Komponenten entstehen, welche an der Oberfläche der Pflanzenkohle kondensieren können (Clough et al., 2010). Diese Kondensate können unterschiedliche Auswirkungen auf Mikroorganismen aufweisen, sowohl positive als auch negative. Damit besteht die potentielle Möglichkeit durch Hemmung mikrobieller Aktivität die Lachgasbildung zu beeinflussen, allgemein wird diesem Mechanismus jedoch nur geringe Bedeutung zugemessen (Lehmann et al., 2011).

6. Sorption von N_2O an Pflanzenkohle

Pflanzenkohle besitzt die Fähigkeit gasförmige Stoffe direkt zu absorbieren. Unter sterilen, trockenen Bedingungen besitzt Pflanzenkohle hier eine 10-fach höhere Absorptionsfähigkeit als Metalloxide und organische Materie und kann bedeutende Mengen an N_2O chemisch absorbieren. Die bei Cornelissen et al. (2013) gemessenen Mengen würden dabei ausreichen um die bisher gemessenen gemittelten Reduktionsmengen von 54 % zu übertreffen. Jedoch ist nicht bekannt, wie sich die Sorptionsfähigkeit von Pflanzenkohle unter natürlichen Bedingungen verhält. Es wird angenommen, dass sich die Konkurrenz durch H_2O bzw. in H_2O gelösten Anionen und Kationen auf die Sorptionsfähigkeit auswirken würde, weitere Forschung steht hier jedoch noch aus.

In Pflanzenkohle können bedeutende Mengen an Eisen und Magnetit vorkommen. Durch Eisen bzw. Magnetit an der inneren oder äußeren Oberfläche von Pflanzenkohlepartikeln wurde dabei eine beschleunigte Reduktion bzw. Oxidation von Stickstoffkomponenten gemessen (Dhakal et al., 2014, Li et al., 2012). Dadurch kann es vor allem durch Eisen zu einer katalytischen Reduktion von N_2O kommen. So wurde bei Van Zwieten et al. (2010a) eine erhöhte Lachgasreduktion bei höherem Eisengehalt gemessen. Cayuela et al. (2013) stellten dagegen die Hypothese auf, dass Pflanzenkohle als Elektronentransporter für denitrifizierende Organismen dient und dabei vor allem die letzte Stufe, die Reduktion von N_2O zu N_2 , fördert. Dies würde vor allem für turbostratische Hochtemperaturkohle gelten, da hier die Anzahl an delokalisierten π -Elektronen am höchsten ist.

Unabhängig von den zugrundeliegenden Prozessen der Verringerung der N_2O -Emissionen, wird im experimentellen Teil der Arbeit die von Cayuela et al. (2015) für die Pflanzenkohleanwendung in Böden aufgestellte Hypothese überprüft werden, wonach bei der Zugabe von Pflanzenkohle mit einem engen H/C_{org} -Verhältnis die N_2O -Emissionen stärker verringert werden als bei Pflanzenkohle mit einem weiteren H/C_{org} -Verhältnis.

3. Material und Methoden

Um den Einfluss von Pflanzenkohle auf die Lachgasemissionen bei der Kompostierung zu untersuchen, wurde ein Kompostiersversuch im Labormaßstab mit Emissionsmonitoring im Abfalltechnischen Versuchslabor der Universität für Bodenkultur Wien, von 24. 04. 2015 bis 03. 08. 2015 durchgeführt.

3.1 Versuchsdesign

Die Auswahl der zu testenden Pflanzenkohlen erfolgte aufbauend auf den Forschungsfragen (Kapitel 1). Um die Wirkung des H/C_{org} -Verhältnisses weitestgehend isoliert analysieren zu können, wurden Pflanzenkohlen ausgewählt, welche sich in ihren chemischen Parametern soweit als möglich ähneln, jedoch einen möglichst großen Unterschied im H/C_{org} -Verhältnis aufweisen. Da bei Pflanzenkohlen sowohl die Reaktorbedingungen, als auch das Ausgangsmaterial einen großen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften haben (Kapitel 2.6.3), wurden Standard-Biokohlen des „United Kingdom Biochar Research Centre“ ausgewählt:

- *Miscanthus* Stroh Pellets 550 und
- *Miscanthus* Stroh Pellets 700.

Diese Pflanzenkohlen unterscheiden sich weder im Herstellungsprozess noch im Ausgangsmaterial, jedoch bei der im Reaktor erreichten Höchsttemperatur sowie der Aufheizrate.

In Tabelle 1 sind die Datenblätter der zwei Pflanzenkohlen zusammengefasst.

Tabelle 1: Eigenschaften und Produktionsparameter der eingesetzten Pflanzenkohlen (eigene Darstellung nach UKBRC, 2014a,b).

	Miscanthus Straw Pellets 550	Miscanthus Straw Pellets 700
	Variante 500	Variante 700
Produktionsparameter		
HTT - highest treatment temperature [°C]	550	700
Verweilzeit bei HTT [min]	12	12
Heizrate [°C/min]	65	80
physikalische und chemische Eigenschaften		
C_{org} [% TM]	77,8	77,2
H [% TM]	2,42	1,26
O [% TM]	9,24	6,99
H/C_{org}	0,37	0,19
O/C_{org}	0,09	0,07
N [% TM]	0,78	1,03
pH-Wert	9,77	9,72
C-Stabilität [%] (berechnet nach Cross und Sohi, 2013)	94,92	98,93
Oberfläche [m^2/g]	33,6	37,2

Der Versuch wurde als geschlossenes System in Kleinreaktoren konzipiert. Dabei wurden 3 verschiedene Substratmischungen getestet:

- Kompost ohne Zusatzstoff (Variante Norm)
- Kompost mit Pflanzenkohle 550 (Variante 550)
- Kompost mit Pflanzenkohle 700 (Variante 700)

Vor Versuchsbeginn musste das Mischungsverhältnis von Kompostsubstrat zu Pflanzenkohle festgelegt werden. Basierend auf Literaturangaben wurde dabei ein Pflanzenkohleanteil von 10 Gew.-% FM des Fertigkomposts festgelegt (Steiner et al., 2015). Da bei vorrangegangenen Kompostierungsverlusten durchschnittliche Masseverluste des Kompostmaterials von 20 % bereits innerhalb der ersten 5 Wochen aufgetreten sind, wurde das erwünschte Mischungsverhältnis des Fertigkompostes um den erwarteten Masseverlust korrigiert. Um die längere Versuchsdauer miteinzubeziehen wurde dabei ein Masseverlust von 25 % angenommen. Außerdem wurde der Wassergehalt bei Errechnen des Mischungsverhältnisses mittels Faustprobe des Frischmaterials geschätzt, da zum Zeitpunkt der Beimischung der Pflanzenkohle der Wassergehalt des Kompostmaterials noch nicht bestimmt war. Um unterschiedliche Anfangswassergehalte zwischen der Referenzvariante und den Pflanzenkohlemischungen auszugleichen, wurde auf Basis des geschätzten Wassergehalts der notwendige Wasserbedarf der luftgetrockneten Pflanzenkohle errechnet, und die Kohle entsprechend angefeuchtet. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

3.1.1 Versuchsschema

Das Inputmaterial wurde in 12 umgebaute Glas-Exsikkatoren mit einem Füllvolumen von 7 l eingebracht. Wie in Abbildung 13 zu sehen, wurden die Exsikkatoren (in Folge als Reaktoren bezeichnet) mit einem Lufterlass am Boden und einem Auslass am Deckel versehen, sowie einer verschließbaren Öffnung an der Seitenwand.

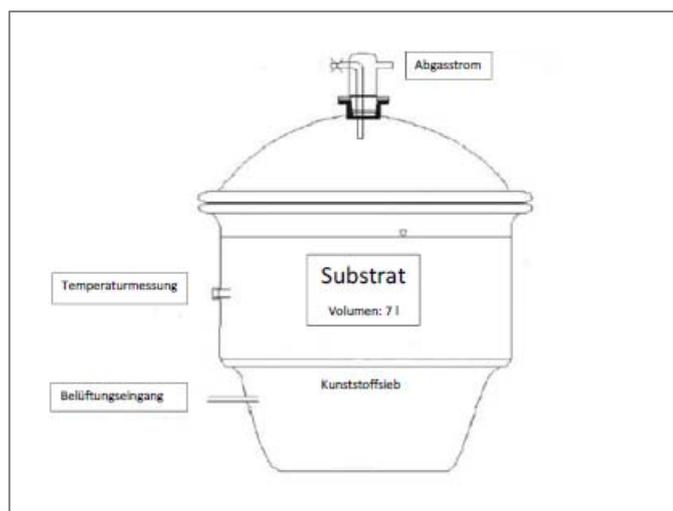


Abbildung 13: Reaktorschema (eigene Darstellung nach Binner, 2012).

Außerdem wurde die Siebplatte durch ein grobes (ca. 2 cm) und ein feinmaschiges (ca. 1 mm) Kunststoffnetz auf einem Plastiksieb ersetzt. Durch die beiden Siebe konnte nach Befüllung der Exsikkatoren, ein Luftpolster rund um den Lufterlass geschaffen werden, um für eine verbesserte Durchlüftung des Substrates zu sorgen.

In Abbildung 14 ist das Versuchsschema dargestellt.

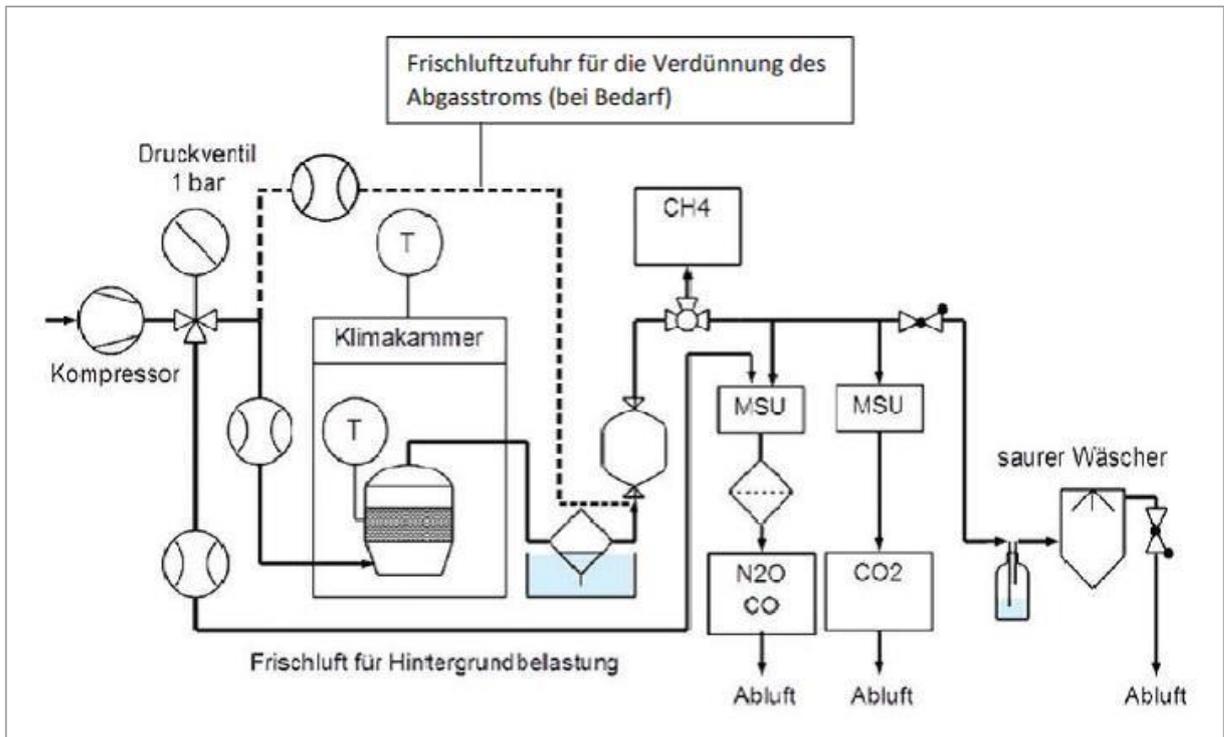


Abbildung 14: Versuchsschema (eigene Darstellung nach Zenzmaier, (2014, zit. bei Jährig, 2015)).

Die Belüftung der Reaktoren erfolgte über einen Kompressor mit vorgetrockneter Außenluft. Diese Pressluft wurde durch ein Druckminderungsventil auf 1 bar Überdruck vorgedrosselt und durch PVC-Schläuche in das System eingespeist. Die Durchflussmenge konnte durch einen Durchflussregler (Schwebekörper Durchflussregler bzw. thermische Massedurchflussregler) eingestellt werden, dabei hatte jeder Reaktor zwei separate Zuluftschläuche und Durchflussregler. In der Intensivrotte wurde aufgrund des hohen Sauerstoffbedarfs jeweils der Durchflussregler mit einem Bereich von 5-80 l/h verwendet. Bei Annäherung an die untere Grenze des Regelbereichs, wurde der Pressluftstrom auf den zweiten Zuluftschlauch und den Durchflussregler mit einem Regelbereich von 0,5-30 l/h umgelenkt.

Als Regelparameter für die Einstellung der Durchflussmenge diente die CO_2 -Konzentration in der Abluft. Eine CO_2 -Konzentration zwischen 3-6 % wird als optimal für den Rotteprozess angesehen, in diesem Versuch wurden daher 5 % CO_2 -Gehalt als Sollgröße festgelegt (Kapitel 2.3.3).

Nach Durchströmen des Substrates wurde der entstandene Abgasstrom in eine Kondensatfalle geleitet. Für je 6 Reaktoren bestand ein gekühltes Wasserbecken (Füllvolumen ca. 30 l) mit 6 Glaszylindern (Füllvolumen ca. 200 ml). Durch PVC-Schläuche wurde der Abgasstrom in die im Wasserbecken stehenden Glaszylinder geleitet. Durch die Kühlung der Wasserbecken wurde das Abgas abgekühlt und kondensierte in den Glaszylindern.

Anschließend an die Kondensatfalle wurde der Abgasstrom in Puffersäcke geleitet (Füllvolumen ca. 10l). Diese waren notwendig um bei kleinen Volumenströmen die für die anschließenden Emissionsmessungen erforderlichen Gasmengen zu sammeln. Die Messung der N_2O - und CO -Konzentrationen erfolgte automatisiert direkt aus den Puffersäcken. Diese Werte wurden zur weiteren Analyse automatisch auf der Festplatte des Messgerätes gespeichert.

Da der Messbereich des N₂O-CO-Analyzers auf 4 bzw. 10 ppm N₂O (dynamisch bzw. statisch) beschränkt ist, wurde bevor es zu einer Überschreitung des dynamischen Messbereichs kam, eine Verdünnung des Abgasstroms vorgenommen. Durch den zweiten Zuluftschlauch der Reaktoren wurde dabei Pressluft direkt in den Puffersack geleitet um eine Beeinflussung der Rotte zu vermeiden. Da eine Überschreitung der 10 ppm Grenze erst in der Nachrotte bei entsprechend kleinen Volumenströmen zu erwarten war, konnten für die Steuerung der Mischungsmenge die nicht mehr verwendeten zweiten Durchflussregler verwendet werden.

Die CO₂-Messung erfolgte automatisch aus den Puffersäcken, die Aufzeichnung der CO₂-Werte analog über einen zugeschalteten Gleichspannungsschreiber. Die CH₄-Messung erfolgte manuell durch einen mobilen Flammenionisationsdetektor an einem eigenen Ablassventil nach den Puffersäcken.

Nach den Emissionsmessungen wurde der Abgasstrom durch einen sauren Wäscher geleitet, um Ammoniakemissionen zu erfassen. Der saure Wäscher bestand aus je einer 5 l Glasflasche gefüllt mit einem Liter Reagenzflüssigkeit. Das Abgas durchströmte von unten das Reagenz damit die NH₃-Emissionen durch Reaktion mit der schwefelsauren Reagenz als Ammoniumsulfat in Lösung übergingen. Anschließend wurde der Abgasstrom durch ein Rückschlagventil aus dem System geleitet.

Neben der manuellen Regelung der Belüftung wurde der Versuch über eine Temperaturregelung gesteuert. Die Reaktoren wurden in einer mittels Heizlüfter temperierten Klimakammer aufgestellt, um ein Abkühlen aufgrund der Raumtemperatur zu verhindern. Die Bandbreite der Temperatureinstellung der Klimakammer reicht von 25-65 °C, wobei in der Praxis eine Temperatur von max. 62 °C möglich war. Die Temperaturmessung innerhalb des Kompostmaterials wurde durch die seitliche Öffnung der Reaktoren mittels Einstechsonde vorgenommen.

Die Temperatursteuerung der Klimakammer wurde manuell vorgenommen. Nach Messung der Reaktortemperaturen wurde der Trend der Temperaturentwicklung abgeschätzt und die Klimakammer entsprechend eingestellt, um eine Erhitzung oder Abkühlung der Reaktoren und eine Beeinflussung der Rotte zu vermeiden.

3.1.2 Versuchsaufbau

Das Kompostrohmaterial wurde am 24. 04. 2015 vom Kompostwerk Lobau (Gemeinde Wien – Magistratsabteilung 48) zur Verfügung gestellt. Das Material wurde am 24.4. im Kompostwerk angeliefert und entsprechend der standardisierten Behandlungsschritte vorbehandelt. Diese umfassen die Zerkleinerung, Siebung, Entfernung von Störstoffen, Zugabe von Strukturmaterial und Anfeuchtung. Das Kompostsubstrat wurde danach zu einer Dreiecksmiete mit einer Schütthöhe von ca. 2-2,5 m aufgeschüttet. Aus der Miete wurde eine Materialmenge von ca. 45 kg aus 3 verschiedenen Stellen (1 m Höhe) im Inneren der Miete entnommen. Die Durchschnittstemperatur des entnommenen Materials betrug 24,3 °C (Umgebungstemperatur: 18,3 °C). Bei Sichtung wurde erkennbar, dass dieses zu einem großen Anteil aus Grasschnitt sowie geringem Strukturmaterialanteil und Biotonnenabfall bestand. Daher wurden weitere ca. 45 kg Material aus der Miete des Vortages (23.4.) entnommen. Die Durchschnittstemperatur betrug dabei 40,1 °C, das Material bestand aus etwas weniger Grasschnitt und mehr Strukturmaterial.

Am Institut für Abfallwirtschaft wurde das Material gemischt und anschließend zweimal geschreddert um eine weitere Homogenisierung zu erreichen. Aufgrund des geringen Strukturmaterialanteils wurden den 90 kg Kompostrohmaterial 6,5 kg

getrocknete Holzschnitzel (Stückgröße ca. 2 x 2 cm) beigemischt. Nach einer Einschätzung des Wassergehalts durch Faustprobe, wurde das Material anschließend mit 12 l deionisiertem Wasser angefeuchtet um einen optimalen Wassergehalt zwischen 50-60 % zu erreichen. Danach erfolgte die Aufteilung auf 3 Plastiktröge für die Pflanzenkohlebeimischung. In Tabelle 2 sind die einzelnen Mischungsverhältnisse von Kompostrohmaterial, Pflanzenkohle und deionisiertem Wasser als Ausgleich für den niedrigeren Wassergehalt der Pflanzenkohle zu sehen.

Tabelle 2: Mischungsverhältnisse der Varianten.

Variante	Norm	550	700
Kompostrohmaterial [kg FM]	23,76	23,22	23,2
Pflanzenkohle [kg TM]	0	0,776	0,776
Deionisiertes Wasser [kg]	0	0,932	0,932
Gesamtgewicht [kg FM]	23,76	24,93	24,91

Nach Fertigstellung der Mischungen wurden zur Bestimmung des Wassergehaltes pro Variante je 350 g Material in Dreifachbestimmung entnommen, sowie 50 g Material für die Eluatherstellung, sowie 500 g zur AT₄-Messung. Die 3 Varianten wurden anschließend auf je 4 Reaktoren aufgeteilt. Dabei wurden die Reaktoren bis zum Deckelansatz gefüllt. Die Einbaugewichte und Reaktornummern der jeweiligen Variante sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3: Einbaugewichte der Reaktoren.

Variante	Reaktor	Einbaugewicht [kg FM]
Norm	1	5,32
	4	5,33
	7	5,29
	10	5,28
550	2	5,62
	5	5,38
	8	5,32
	11	5,23
700	3	5,51
	6	5,67
	9	5,67
	12	5,25

Der Einbau des Materials erfolgte ab 19:00 und dauerte bis 21:52. Der Versuch startete am 24. 4. 2015 um 23:00.

3.1.3 Versuchsbetreuung

Umsetzintervall

Das Umsetzintervall in der Intensivrottephase wurde mit einer Woche festgesetzt. Durch den hohen Masseverlust des Rottematerials in der ersten Woche des Versuchs, wurde am ersten Umsetztermin pro Variante ein Reaktor aufgelöst (Nr. 10, 11, 12) und das Restmaterial zu gleichen Teilen auf die übrigen Reaktoren der jeweiligen Variante aufgeteilt.

Da die Reaktoren beim 5. Umsetztermin nur noch zu ca. 60 % gefüllt waren, wurde das Umsetzintervall daraufhin auf zwei bzw. drei Wochen erweitert. Ab dem 6. Umsetzen am 12. 6. erfolgte außerdem keine Beprobung an den Umsetzterminen

mehr um ausreichend Substrat in den Reaktoren zu belassen. Die Umsetztermine sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4: Umsetztermine bezogen auf den Einbautag.

Umsetztermine [Tag]	Einbau	7	14	21	28	35	49	79	93	Ausbau
Probenahme	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein	Ja

Für den Umsetzvorgang wurden die Reaktoren einzeln aus dem System entfernt und gewogen. Danach wurde das Kompostmaterial zur händischen Durchmischung in einen Plastiktrogt geleert, durchmischt und anschließend erneut verwogen. Für die Bestimmung der Rotteparameter wurden 60 g Frischmasse in Doppelbestimmung für die Wassergehaltsanalyse, sowie 50 g für die Eluatherstellung entnommen. Anschließend wurde der Wassergehalt durch Faustprobe abgeschätzt und per Deionatzugabe versucht auf einen Wert zwischen 55 und 60 % einzustellen. Nach einer erneuten Durchmischung wurde das Substrat wieder in den Reaktor eingebaut und zur Vermeidung von Luftkanälen an den Seitenwänden leicht verdichtet. Danach wurde der Reaktor mittels Schliff fett luftdicht verschlossen und an das System angeschlossen. Der Umsetzvorgang dauerte zwischen 10 und 20 Minuten pro Reaktor.

Belüftung

Die Belüftung wurde durch manuelles Einstellen der Durchflussregler vorgenommen. Durch den angestrebten Wert von 5 % CO₂ in der Abluft wurde die Durchflussmenge entsprechend vermindert oder erhöht. Das Nachstellen wurde vor allem in der Intensivrotte mehrmals täglich durchgeführt.

Kondensatfalle

Die Wasserbecken der Kondensatfallen wurden durch mehrere Ice-Packs gekühlt und ein- bis zweimal täglich gewechselt. Die Glaszylinder wurden immer gleichzeitig entleert, um einen Vergleich der Kondensatmengen zu ermöglichen. Die Entleerung wurde bei einem Füllstand von ca. 75 % des am höchsten gefüllten Glaszylinders durchgeführt, die Menge aufgezeichnet und ca. 100 ml für Analysezwecke eingefroren.

Temperatur

Die Temperatur in den Reaktoren wurde einmal täglich mittels Einstichsonde manuell gemessen. Neben der Messung des Rottematerials wurden außerdem die Temperatur innerhalb der Klimakammer, sowie die Zulufttemperatur gemessen. Danach wurde die Klimakammer entsprechend dem allgemeinen Temperaturtrend des Rottematerials eingestellt.

Saurer Wäscher

Für die Füllung des sauren Wäschers wurden 5 l deionisiertes Wasser mit 2 ml 95 %-iger Schwefelsäure (H₂SO₄) gemischt und anschließend ca. 3 ml Tashiro-Farbindikatorlösung beigemischt. Die so entstandene Lösung weist einen pH-Wert von ca. 1,6-1,8 auf. Der Tashiro-Indikator färbt sich in saurer Lösung (pH-Wert < 7) rosa und verliert im basischen Bereich seine Färbung.

Der Saure Wäscher wurde zur Erfassung von NH₃-Emissionen der Reaktoren am Ende des Abgasstroms eingebaut. Durch die schwefelsaure Umgebung erfolgt die Reaktion von NH₃ zu (NH₄)₂SO₄ und ist so für die weitere Analyse in dem Reagenz gelöst. Der Saure Wäscher wurde bei Farbumschlag des Reagenz gewechselt.

Dabei wurde die Füllmenge bei der Entleerung aufgezeichnet und eine Probe für Analysezwecke eingefroren.

Gasmessung

Die CO₂-, CO- und N₂O-Messung erfolgte automatisiert. Die CH₄-Messung wurde einmal täglich manuell durchgeführt.

3.2 Messverfahren

3.2.1 Volumenstrom

Die in die Reaktoren führenden Volumenströme wurden über Durchflussregler gesteuert. Die Einstellungen der Durchflussregler wurden für die weitere Auswertung mit Datum und Uhrzeit der Einstellung aufgezeichnet.

Die Übereinstimmung der tatsächlichen Durchflussmenge der Durchflussregler wurde vor Versuchsbeginn durch Messungen bei gegebener Einstellung überprüft. Die Messung erfolgte dabei je nach Durchflussvolumen mit einem elektronischen Durchflussmessgerät (Mesa Labs Bios Defender 510 Low Flow) oder einem Trommel-Gaszähler (Typ TG 01, Firma Ritter). Bei den Messungen der kleinen Volumenströme bis 36 l/h mit dem elektronischen Durchflussmessgerät wurden pro Messpunkt drei Messwerte erstellt und im Anschluss der Mittelwert berechnet. Die Messungen mittels Trommel-Gaszähler wurden im Doppelansatz über einen Zeitraum von 15 min durchgeführt und anschließend ebenfalls der Mittelwert berechnet.

Bei dem Vergleich der gemittelten Messwerte mit den Herstellerangaben der Durchflussregler traten bedeutende Abweichungen auf. Die so entstandenen Werte wurden daher in Excel 2010 zu Wertetabellen zusammengefasst und mittels polynomischer Trendlinie auf den gesamten Anzeigebereich hochgerechnet um für jeden Durchflussregler eine neue Ablesekurve der Durchflussmengen zu erstellen. Durch unterschiedliche Messverfahren der Durchflussmessgeräte und unterschiedliche Temperaturen während der Messungen wurden die Werte auf eine einheitliche Temperatur von 24 °C und einen Druck von 1 bar umgerechnet (Gleichung 4).

Gleichung 4: Kalibration der Ablesekurve auf Kalibrationstemperatur und -druck der Durchflussregler

$$V_{l/h} = \left(\frac{p_G [\text{hPa}] \times V_{l/h}}{T_G [\text{K}]} \right) \times \left(\frac{T_K [\text{K}]}{p_K [\text{hPa}]} \right)$$

T_K = Kalibrationstemperatur 297,15 K

T_G = Temperatur gemessen [K]

P_K = Kalibrationsdruck 1000 hPa

p_G = Luftdruck gemessen [hPa]

V_{l/h} = Volumenstrom in Liter pro Stunde [297,15K; 1000hPa]

Die so entstandenen Graphen wurden als neue Ablesekurven für die weitere Auswertung herangezogen. Die Ablesekurven sind im Anhang abgebildet

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen, wurden die Durchflussmengen mit den aufgezeichneten Temperaturdaten der Zuluft und dem Betriebsdruck auf 24 °C und 1 bar umgerechnet (Gleichung 5).

Gleichung 5: Umrechnung der Durchflussmengen auf die Kalibrationstemperatur

$$V_{l/h} = \left(\frac{p_G [\text{hPa}] \times V_{L/h}}{T_G [\text{K}]} \right) \times \left(\frac{T_{24} [\text{K}]}{p_K [\text{hPa}]} \right)$$

T_{24} = Kalibrationstemperatur 297,15 K

T_G = Temperatur zum Ablesezeitpunkt [K]

p_K = Kalibrationsdruck 1000 hPa

p_G = Luftdruck zum Ablesezeitpunkt [hPa]

$V_{l/h}$ = Volumenstrom in Liter pro Stunde [297,15K; 1000hPa]

Für die Auswertung wurden die Volumenströme anschließend in Normliter umgerechnet (Gleichung 6).

Gleichung 6: Umrechnung der kalibrierten Durchflussmengen in Normliter

$$V_{ln/h} = \left(\frac{p_K [\text{hPa}] \times V_{L/h}}{T_{24} [\text{K}]} \right) \times \left(\frac{T_N [\text{K}]}{p_N [\text{hPa}]} \right)$$

T_N = Normtemperatur 273,15 K

T_{24} = Kalibrationstemperatur 297,15 K

p_N = Normdruck 1013,25 hPa

p_K = Kalibrationsdruck 1000 hPa

$V_{ln/h}$ = Volumenstrom in Normliter je Stunde [273,15 K; 1013,25 hPa]

3.2.2 N₂O - Distickstoffmonoxid & CO - Kohlenstoffmonoxid

Für die Messungen der N₂O- und CO-Konzentrationen im Abgasstrom wurde ein N₂O/CO-Analyzer (Modell: 908-0014) der Firma LOS GATOS Research eingesetzt. Das Gerät verwendet die Methode der Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS), eine Weiterentwicklung der Cavity Down Ring Spectroscopy.

Die Messzelle besteht aus zwei gegenüberliegenden plankonkaven Spiegeln, einer bikonvexen Sammellinse, einem Infrarot-Diodenlaser, einer Vakuumpumpe und einem Detektor (Abbildung 15).

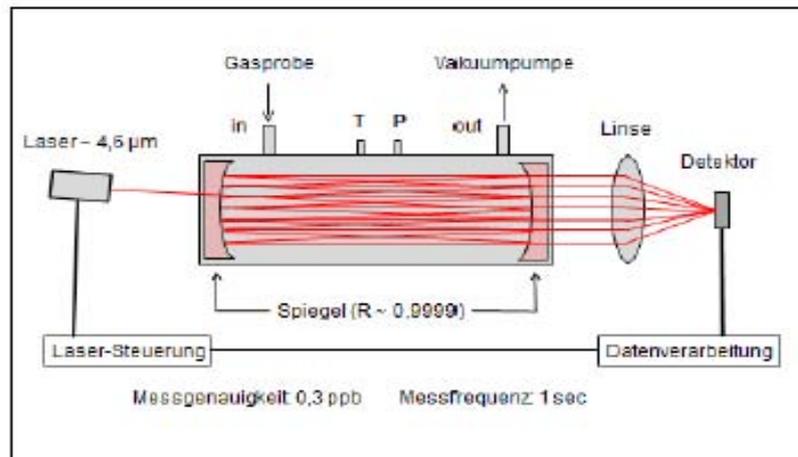


Abbildung 15: Aufbau der Lasermesszelle (Kraus et al., 2015).

Mit einer Flussrate von 250 ml/min wird durch die nachgelagerte Vakuumpumpe das zu analysierende Gas in die Messzelle gesaugt bis der notwendige Druck von 87 Torr (11,6 kPa) erreicht ist. Laserimpulse im mittleren Infrarotbereich von ca. 4,6 μm versetzen die Gasmoleküle durch Energieabsorption in Schwingung. Durch die charakteristischen Absorptionsspektren der N_2O und CO -Moleküle können diese eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Ein Detektor misst die Reduktion der ankommenden Strahlung, die Transmission. Mithilfe der Wellenzahl kann so der Transmissionsgrad errechnet werden welcher direkt proportional zur im Gas enthaltenen Konzentration ist. Durch die hohe Reflektivität der plankonkaven Spiegel, sowie der `off-axis` Einleitung des Laserimpulses, wird dieser mehrere tausend Mal zwischen den Spiegeln reflektiert und erreicht so eine Messstrecke von ca. 2,5 km Länge und damit eine höhere Messgenauigkeit. Die Messgenauigkeit des Gerätes für die N_2O -Messung beträgt 0,3 parts per billion (ppb), bei einem linearen Messbereich zwischen 1-4000 ppb, sowie einem dynamischen Messbereich von 1-10000 ppb. Die Messfrequenz beträgt 1 Sekunde. Der vor dem Detektor eingebaute plankonkave Spiegel reflektiert dabei 99,99 % der eintreffenden Infrarotstrahlung, die restliche Strahlung wird durch einen der Spiegel transmittiert und gelangt auf den Detektor.

Da der $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -Analyzer nur über eine Gaseingangsöffnung verfügt wurden zwei Messstellenumschaltgeräte vorgeschaltet um die benötigte Anzahl von 12 Reaktoren und einem Pressluftkanal zu erreichen.

Auswertung:

Das Gerät wurde so eingestellt, dass die 12 Reaktoren und die Pressluft in einer Stunde einen Messzyklus durchführten. Die Reaktoren 1-6 wurden dabei je 4 min lang gemessen, die Reaktoren 7-12 hatten eine Messzeit von 5 min und die Pressluft von 6 min.

Die ermittelten Sekundenwerte wurden mit dem Statistikprogramm R zu 10 Sekunden-Mittelwerten zusammengefasst. Anschließend wurden die Daten in das Datenverarbeitungsprogramm Excel übertragen und zu je einem Mittelwert pro Stunde und Reaktor zusammengefasst. Nach Abzug der Hintergrundbelastung (N_2O -/ CO -Konzentration der Frischluft) von den Abgaskonzentrationen wurden die Konzentrationswerte in mg/Nm^3 umgerechnet (N_2O - Gleichung 7; CO - Gleichung 9). Mithilfe des Volumenstroms konnten die Frachten in mg/l_n umgerechnet werden (N_2O - Gleichung 8; CO -Gleichung 10).

Gleichung 7: Umrechnung der N₂O-Konzentrationen [ppm] in mg/Nm³

$$N_2O \left[\frac{mg}{Nm^3} \right] = \left(\frac{\text{Molmasse } N_2O \left[\frac{g}{mol} \right]}{\text{Molvolumen bei Normbed.} \left[\frac{m^3}{mol} \right]} \right) \times N_2O [ppm]$$

Nm³ = Normkubikmeter

Molmasse N₂O = 44,01 g/mol

Molvolumen bei Normbedingungen = 0,022413968 m³/mol

Gleichung 8: Berechnung der N₂O-Frachten in mg/h

$$N_2O \left[\frac{mg}{h} \right] = \left(V_{ln/h} \times \frac{N_2O \left[\frac{mg}{Nm^3} \right]}{1000} \right)$$

V_{ln/h} = Volumenstrom in Normliter je Stunde [273,15 K; 1013,25 hPa]

Gleichung 9: Umrechnung der CO-Konzentration [ppm] in mg/Nm³

$$CO \left[\frac{mg}{Nm^3} \right] = \left(\frac{\text{Molmasse } CO \left[\frac{g}{mol} \right]}{\text{Molvolumen bei Normbed.} \left[\frac{m^3}{mol} \right]} \right) \times CO [ppm]$$

Nm³ = Normkubikmeter

Molmasse CO = 28,01 g/mol

Molvolumen bei Normbedingungen = 0,022413968 m³/mol

Gleichung 10: Berechnung der CO-Frachten in mg/h

$$CO \left[\frac{mg}{h} \right] = \left(V_{ln/h} \times \frac{CO \left[\frac{mg}{Nm^3} \right]}{1000} \right)$$

V_{ln/h} = Volumenstrom in Normliter je Stunde [273,15 K; 1013,25 hPa]

Bei Verdünnung des Abgasstromes (Kapitel 3.1.1) wurde die tatsächliche N₂O-/CO-Konzentration mittels Gleichung 11 errechnet. Die Konzentration K_B war hier durch die separate Messung der Frischluft bekannt, die Konzentration K_C stellt die tatsächliche Messung des Abgasstromes dar. Das Volumen V_C errechnet sich aus Addition der Volumina V_A und V_B, welche beide durch die Nutzung von separaten Durchflussreglern bekannt waren.

Gleichung 11: Berechnung der tatsächlichen Konzentration bei Verdünnung des Abgasstroms

$$K_A = \frac{(K_C \times V_C - K_B \times V_B)}{V_A}$$

K_A = N₂O-/CO-Konzentration des unverdünnten Abgasstroms [ppm]

V_A = Volumen des unverdünnten Abgasstroms [l_n/h]

K_B = N₂O-/CO-Konzentration des Frischluftstroms [ppm]

V_B = Volumen des Frischluftstroms [l_n/h]

K_C = N₂O-/CO-Konzentration des verdünnten Abgasstroms [ppm]

V_C = Volumen des verdünnten Abgasstroms [l_n/h]

3.2.3 CO₂ - Kohlendioxid

Die CO₂-Messung erfolgte mittels des Messgerätes GAS MESSUNG GMA 052 der Gesellschaft für Gerätebau (GfG). Das Gerät misst ebenfalls durch die Methode der Infrarotspektroskopie. Ein Messzyklus dauerte 2 Minuten, die Messgenauigkeit beträgt 0,1 Vol.-%. Pro Zyklus wurden ca. 2 l Gas analysiert. Die Messung erfolgte bis Tag 35 alle 2 Stunden da die mikrobielle Aktivität zu Beginn der Rotte stark schwankt und die CO₂-Konzentration als Sollwert für die Belüftungsregelung festgesetzt wurde. Durch die geringere mikrobielle Aktivität bei fortgeschrittener Dauer der Rotte wurde an Tag 35 auf einen Messzyklus alle 4 Stunden bzw. alle 8 Stunden an Tag 62 umgestellt werden.

Die Daten der CO₂-Messung wurden per Gleichspannungsschreiber aufgezeichnet und händisch in ein Excelsheet übertragen. Die Vol.-% wurden per Gleichung 12 in g/Nm³ und mit Gleichung 13 in g/h umgerechnet. Bei Verdünnung des Abgasstroms wurde analog zur N₂O-/CO-Umrechnung die tatsächliche Konzentration mittels Gleichung 11 berechnet.

Gleichung 12: Umrechnung der CO₂-Konzentration [Vol.-%] in g/Nm³

$$CO_2 \left[\frac{g}{Nm^3} \right] = \left(\frac{\text{Molmasse } CO_2 \left[\frac{g}{mol} \right]}{\text{Molvolumen bei Normbed.} \left[\frac{m^3}{mol} \right]} \right) \times CO_2 [\%vol.] \times 10$$

Nm³ = Normkubikmeter

Molmasse CO₂ = 44,01 g/mol

Molvolumen bei Normbedingungen = 0,022413968 m³/mol

Gleichung 13: Berechnung der CO₂-Fracht [g/h]

$$CO_2 \left[\frac{g}{h} \right] = \left(V_{ln/h} \times \frac{CO_2 \left[\frac{g}{Nm^3} \right]}{1000} \right)$$

$V_{ln/h}$ = Volumenstrom in Normliter je Stunde [273,15 K; 1013,25 hPa]

3.2.4 CH₄ - Methan

Die CH₄-Messung erfolgte mit einem Gerät des Typs THERMO TVA 1000. Dieses arbeitet mittels Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Genauigkeit von 0,1 ppm bei einem Messbereich von 0-10000 ppm. Das Messprinzip beruht auf der Leitfähigkeitsmessung einer Knallgasflamme zwischen zwei Elektroden, das Brenngas ist Wasserstoff. Das zu analysierende Gas wird in der Knallgasflamme verbrannt, bei Vorhandensein von CH₄ werden die Kohlenwasserstoffe aufgebrochen und durch atomaren Sauerstoff ionisiert. Die entstandenen Ionen werden zwischen den Elektroden getrennt. Der daraus entstandene Strom ist zur Menge der zugeführten CH₄-Verbindungen proportional.

Die CH₄-Konzentrationen wurden ein- bis zweimal täglich per separatem Ablassventil nach den Puffersäcken gemessen. Vor jeder Messung wurde das Gerät mit einem Prüfgas kalibriert (c = 500 ppm CH₄). Jeder Reaktor wurde ca. 1 min gemessen, wobei der letzte gemessene Wert aufgezeichnet wurde.

Die gemessenen Werte wurden in Excel zu Tagesmittelwerten zusammengefasst und per Gleichung 14 von ppm auf mg/Nm³ und mit der Gleichung 15 in mg/h umgerechnet. Bei Verdünnung des Abgasstroms wurde analog zur N₂O-/CO-Umrechnung die tatsächliche Konzentration mittels Gleichung 11 berechnet.

Gleichung 14: Umrechnung der CH₄-Konzentration [ppm] in mg/Nm³

$$CH_4 \left[\frac{mg}{Nm^3} \right] = \left(\frac{\text{Molmasse } CH_4 \left[\frac{g}{mol} \right]}{\text{Molvolumen bei Normbed.} \left[\frac{m^3}{mol} \right]} \right) \times CH_4 [ppm]$$

Nm³ = Normkubikmeter

Molmasse CH₄ = 16,04 g/mol

Molvolumen bei Normbedingungen = 0,022413 m³/mol

Gleichung 15: Berechnung der CH₄-Fracht in mg/h

$$CH_4 \left[\frac{mg}{h} \right] = \left(V_{ln/h} \times \frac{CH_4 \left[\frac{g}{Nm^3} \right]}{1000} \right)$$

V_{ln/h} = Volumenstrom in Normliter je Stunde [273,15 K; 1013,25 hPa]

3.2.5 Temperatur

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Gerät der Firma TESTO. Jeder Reaktor wurde ein- bis zweimal täglich für ca. 1 Minute gemessen. Durch das seitliche Absperrventil der Reaktoren konnte die Einstechsonde in die Mitte des Rottematerials eingestochen werden. Zusätzlich wurde die Temperatur innerhalb der Klimakammer in einer mit Wasser gefüllten Flasche (Füllvolumen 1 l) gemessen, um Temperaturschwankungen durch Öffnen der Klimakammer während der Messungen zu verhindern. Für die Berechnung der korrekten Belüftungsmenge wurde außerdem die Temperatur der Pressluft gemessen. Die Auswertung des Temperaturverlaufs erfolgte mittels Excel.

3.2.6 pH-Wert

Die pH-Wert Messung erfolgte aus einer Eluatprobe des Frischmaterials. Für die Eluat-Herstellung wurden während der Umsetztermine 50 g Frischprobe (+/- 0,01 g) entnommen. Die Probe wurde mit 500 ml Deionat in einer Kunststoffflasche (Füllvolumen 1l) für 3 Stunden mittels Überkopfschüttlers gemischt. Anschließend wurde das Eluat mittels Faltenfilter (SCHLEICHER & SCHÜLL 595 – ½, Durchmesser: 185mm) filtriert. Das Eluat wurde direkt nach der Filtration analysiert.

Für die pH-Messung wurde ein Gerät des Typs WTW pH 531 verwendet. Vor jedem Messzyklus wurde das Gerät mittels pH 7 Standardlösung und pH 10 Standardlösung kalibriert. Die Messung erfolgte bis der Wert stabil blieb.

Die Eluatproben wurden anschließend für weitere Analysezwecke in Kunststoffflaschen (Füllvolumen 100 ml) abgefüllt und eingefroren.

3.2.7 Atmungsaktivität - AT₄

Die Messung der Atmungsaktivität über 4 Tage erfolgte mit einem Gerät des Typs SAPROMAT der Firma VOITH. Die Atmungsaktivität wurde aufgrund der langen Analysedauer und der großen benötigten Probemenge nur für die Anfangs- und Endsubstrate durchgeführt (Variante Norm, 550, 700 bzw. Reaktoren 1-9). Das Probenmaterial wurde direkt nach der Probennahme eingefroren und für die Analyse über Nacht im Kühlschrank aufgetaut. Die Probe (zwischen 30–45 g FM) wird dabei in, in einem Wasserbad stehende Glasgefäße eingebracht. Das Reaktionsgefäß ist mit einem nachgeschalteten Sauerstofferzeuger, einem Steuergerät und einem Schaltmanometer verbunden. Durch mikrobielle Aktivität im Probenmaterial wird CO₂ gebildet und an NaOH-Plätzchen absorbiert, wodurch ein Unterdruck im System entsteht. Durch den entstandenen Unterdruck wird wiederum der Sauerstofferzeuger (CuSO₄) aktiviert und solange Sauerstoff freigesetzt, bis es zu einem Druckausgleich kommt. Der biologische Sauerstoffbedarf wird anschließend mithilfe der Probemenge, der Stromdauer und der Stromstärke automatisch berechnet. Die Ergebnisse werden in O₂ mg/g TM angegeben.

3.2.8 Wassergehalt

Die Probennahme für die Wassergehaltsbestimmung erfolgte an den jeweiligen Umsetzterminen, ausschließlich der Umsetztermine an Tag 79 sowie an Tag 93, an denen keine Proben gezogen wurden. Pro Reaktor wurden zweimal je ca. 60 g Material entnommen und in zuvor abgewogene Aluminiumtassen eingewogen. Durch das geringe Reaktorvolumen und den erwarteten Masseverlust des Rottematerials wurde auf eine größere Probenmenge verzichtet. Eine Ausnahme stellen die Wassergehaltsanalysen zu Versuchsbeginn bzw. -ende dar, da in diesen Fällen ausreichend Material zur Verfügung stand. Zu Versuchsbeginn wurden für die Wassergehaltsanalyse dreimal ca. 350 g aus dem noch nicht aufgeteilten Variantenmaterial gezogen. Zu Versuchsende wurde aus jedem Reaktor dreimal ca. 200 g Material für die Analyse verwendet um ein genaueres Ergebnis zu erhalten.

Nach der Einwaage erfolgte die Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (ca. 48 h). Danach wurde das Material erneut verwogen und für die weitere Probenaufbereitung luftdicht verpackt.

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte durch Differenzbildung zwischen Feucht- und Trockengewicht in % der FM (Gleichung 16).

Gleichung 16: Berechnung des Wassergehalts [% FM]

$$WG[\%] = \frac{100 \times (Einwaage_{feucht} - Einwaage_{trocken})}{Einwaage_{feucht}}$$

3.2.9 Glühverlust

Zur Bestimmung des Glühverlustes wurde das getrocknete Probenmaterial von der Wassergehaltsbestimmung verwendet. Die Analyse erfolgte ebenso wie die Wassergehaltanalyse in Doppelbestimmung (bzw. Dreifachbestimmung bei Ein- und Ausbau). Aufgrund der Anforderungen der Glühverlustbestimmung musste das Material vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung erfolgte zweistufig. In einem ersten Schritt wurde das Material in einer Schneidmühle (Modell: SM 2000; Firma: RETSCH) und einer Siebgröße von 4 mm zerkleinert. Im zweiten Schritt wurde das Material in einer Zentrifugalmühle (Modell: ZM 1000; Firma: RETSCH) und einer Siebgröße von 0,5 mm auf die für die Glühverlustanalyse benötigte Korngröße zerkleinert und in Kunststoffschraubdosen zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt.

Nach dieser Vorbehandlung wurde je zweimal 10 g ($\pm 0,001$ g) in Porzellantiegel eingewogen und für die Bestimmung der Restfeuchte für 3 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Die getrocknete Probe wurde im Exsikkator abgekühlt und verwogen. Das Trockengewicht wurde aufgezeichnet und die Porzellantiegel für die Verglühung in einen Muffelofen der Firma NABERTHERM gestellt. Das Verglühen erfolgte für mindestens 6 Stunden bei 545 °C. Die Maximaltemperatur von 545 °C ist um den organischen Kohlenstoffanteil zu oxidieren, ein Verglühen der Carbonate und damit einen verfälschten Glühverlust jedoch zu verhindern. Um eine Überschreitung der Maximaltemperatur zu vermeiden wurde der Muffelofen über einen Zeitraum von 7 Stunden langsam aufgeheizt.

Nach abermaligem Abkühlen der Tiegel im Exsikkator erfolgte das Auswiegen der Probe. Für die weiteren Analysen wurde das doppelt bestimmte Probenmaterial wieder zusammengeführt und danach in wiederverschließbaren Probenbeuteln aufbewahrt.

Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgte mit Gleichung 17 auf 0,1 % genau als Mittelwert aus der Doppelbestimmung.

Gleichung 17: Berechnung des Glühverlustes [% TM]

$$GV [\% TM] = \frac{(Einwaage_{trocken} - Einwaage_{verglüht}) \times 100}{Einwaage_{trocken}}$$

3.2.10 TC-, TOC- und TIC-Bestimmung

Für die TC-Bestimmung (Total carbon) wird die bei 105 °C getrocknete und zerkleinerte Festprobe herangezogen. Die TIC-Bestimmung (Total inorganic carbon) erfolgt mittels der Glührückstandsprobe. Der TOC (Total organic carbon) errechnet sich aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffes TC und dem TIC. Der TC und der TIC wurden mittels des Geräts VARIO-MAX der Firma ELEMENTAR bestimmt. Die Bestimmung erfolgte im Doppelansatz. Für die TC-Bestimmung der Referenzvariante wurden 200 mg eingewogen, bei den Pflanzenkohlevarianten 550 und 700 wurde die Einwaage aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils auf 60 mg verringert und mit Quarzsand bedeckt, um eine explosionsartige Verbrennung zu verhindern. Für die

TIC-Bestimmung wurden je 60 mg eingewogen. Durch Gleichung 18 wurde der TOC-Anteil ermittelt.

Gleichung 18: Berechnung des TOC-Anteils [% TM]

$$TOC [\% TM] = TC [\% TM] - \frac{TIC_{im\ Glührückstand} [\%] \times Glührückstand [\%]}{100}$$

3.2.11 C/N-Verhältnis

Der Gesamt-Stickstoff nach Dumas (N_{Dumas}) wurde parallel zur TIC-Bestimmung mittels Elementaranalyse bestimmt (Modell: VARIO-MAX; Firma: ELEMENTAR). Das C/N-Verhältnis wurde als Verhältnis TOC zu N_{Dumas} angegeben (Gleichung 19).

Gleichung 19: Berechnung des C/N-Verhältnisses

$$C/N\text{ Verhältnis} = \frac{TOC [\% TM]}{N_{DUMAS} [\% TM]}$$

3.2.12 Ammoniumstickstoff - NH_4^+ -N

Die Ammoniumstickstoffbestimmung erfolgte photometrisch mit einem Gerät des Typs DR5000 der Firma HACK-LANGE.

Im alkalischen Bereich entsteht durch die Reaktion von Ammonium, Natriumsalicylat, Natriumnitroprussiat und Natriumdichlorisocyanurat ein grüner Farbstoff. Die Extinktion wird bei 655 nm bestimmt.

Analysiert wurden die Eluat- und Kondensatproben, sowie die Proben aus den Sauren Wäschern. Die tiefgefrorenen (-22 °C) Probeflaschen wurden im Wasserbad bei einer Temperatur von 20 °C aufgetaut.

Für die photometrische Analyse wurden zwei Reagenzien hergestellt:

Salicylat-Citrat-Lösung:

13 g Na-Salicylat ($C_7H_5O_3Na$) + 13 g Trinatriumcitrat ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) + 0,097 g Natrium-Nitroprussid ($Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$) auf 100 ml Deionat

Reagenzlösung:

3,2 g NaOH + 0,2 g Na-Dichlorisocyanurat ($C_3N_3Cl_2O_3Na$) auf 100 ml Deionat

Für die NH_4^+ -N-Bestimmung wurden zwischen 0,025–5 ml der zu analysierenden Flüssigprobe in einen 25 ml Messkolben pipettiert. Die Probenmenge richtete sich dabei nach der zu erwartenden Konzentration an NH_4^+ -N. Da die photometrische Bestimmung von Ammonium-Stickstoff einen linearen Messbereich zwischen 0 und 1,2 mg/l aufweist, muss bei höherer Konzentration eine Vorverdünnung erfolgen. Die Probe wird anschließend mit etwas Deionat verdünnt und 2 ml der Salicylat-Citrat-Lösung zugegeben. Anschließend wird der Kolben für ca. 20 Sekunden geschüttelt um eine optimale Vermischung zu gewährleisten. Danach werden 2 ml Reagenzlösung zugegeben, mit Deionat auf 25 ml aufgefüllt und abermals geschüttelt. Nach einer Wartezeit von mindestens einer bis maximal drei Stunden wird die Extinktion des entstandenen Ammonium-Salicylatkomplexes bei 655 nm mittels Photometer bestimmt. Die Analyse erfolgte im Doppelansatz. Zusätzlich wurde pro Messzyklus ein Methodenblindwert mitgemessen.

Für die Auswertung der Extinktionswerte wurde eine Kalibrationsgerade erstellt um Unterschiede in der individuellen Pipettiertechnik auszugleichen. Dafür wurden 12 Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (zwischen 0 und 1,2 mg NH_4^+ -N/l) aus einer Stammlösung mit bekannter Konzentration hergestellt. Die Kalibrationsgerade ist im Anhang dargestellt.

Ammoniumstammlösung (100 mg NH_4^+ -N/l):

0,4717 g Ammoniumsulfat (NH_4)₂SO₄ (bei 104 °C getrocknet) auf 1000 ml Deionat

Aus den gemessenen Extinktionen wurde mittels Excel eine Kalibrationsgerade erstellt, mithilfe derer die gemessenen Werte der Probenextinktionen in die tatsächliche Konzentration in mg NH_4^+ -N/l umgerechnet wurden. Für die weitere Auswertung wurde der Mittelwert der Doppelbestimmung verwendet.

3.2.13 Nitratstickstoff - NO_3^- -N

Die Nitratstickstoffbestimmung erfolgte mit einem Photometer des Typs U-1100 der Firma HITACHI. In stark saurer Umgebung entsteht durch die Reaktion von NO_3^- mit 2,6-Dimethylphenol eine Rotfärbung. Die Extinktion wird im UV-Bereich bei 324 nm bestimmt.

Analysiert wurden die Eluat- und Kondensatproben. Die Analyse erfolgte parallel zur Ammoniumstickstoffbestimmung.

Für die Nitratstickstoffbestimmung wurden 2 Reagenzien hergestellt:

Säuremischung:

1 Volumenteil H_2SO_4 (Schwefelsäure) + 1 Volumenteil H_3PO_4 gemischt

Dimethylphenollösung:

1,2 g 2,6-Dimethylphenol + 1 l Eisessig (CH_3COOH)

Für die Nitratstickstoffbestimmung wurde 1 ml der zu analysierenden Probe in einen 25 ml Erlenmeyerkolben pipettiert und mit einer Spatelspitze Amidosulfonsäure vermischt. Nach der Lösung der Säure in der Probe, wurden 8 ml Säuremischung und 1 ml Dimethylphenollösung zugegeben und abermals durch Schwenken des Kolbens vermischt. Durch die Zugabe der Säuremischung erfolgte eine exotherme Reaktion und die Probe musste für 10 min abkühlen. Nach dieser Wartezeit wurde die Extinktion im ultravioletten Bereich des Lichts bei 324 nm gemessen. Die Analyse erfolgte dabei in Doppelbestimmung, zusätzlich wurde für jede Probe ein Probenblindwert mitgemessen. Der Probenblindwert wurde analog zur Probenbestimmung hergestellt, die Farbreaenz allerdings durch 1ml Deionat ersetzt. Durch Differenz der Extinktionen der Probe und des Probenblindwertes wurde die tatsächliche Extinktion errechnet.

Analog zur Ammoniumstickstoffbestimmung wurde für die Berechnung der Konzentrationen aus den Extinktionswerten eine Kalibrationsgerade erstellt. Dafür wurden fünf Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen mittels Nitratstammlösung erstellt. Die Kalibrationsgerade ist im Anhang dargestellt.

Standardlösung (50 mg NO_3^- -N/l):

0,3609 g KNO_3 (Kaliumnitrat, getrocknet bei 105 °C) + 1000 ml Deionat

Für die Auswertung wurde der Mittelwert der Doppelbestimmung verwendet.

3.2.14 Kohlenstoffbilanz

Zur Erstellung der Kohlenstoffbilanz wird der TOC-Abbau dem in Summe emittierten Kohlenstoff gegenübergestellt. Der TOC-Abbau [kg] wird mittels Gleichung 20 errechnet. Für die Summe des emittierten Kohlenstoffs werden ausschließlich die errechneten CO₂-C-Emissionen herangezogen, da die Kohlenstoffgehalte der CO und CH₄-Emissionen aufgrund der sehr geringen absoluten Frachten (<1 % CO₂) im Vergleich zu CO₂ nicht relevant sind und daher nicht berücksichtigt werden. Der emittierte Kohlenstoff ergibt sich somit aus dem molaren Kohlenstoffanteil der CO₂-Summenfracht pro Reaktor (Gleichung 21). Die Differenz aus TOC-Abbau und CO₂-C-Emissionen wird anschließend mittels Gleichung 22 in % des TOC-Abbaus angegeben.

Gleichung 20: TOC-Abbau über die Gesamtversuchsdauer [kg]

$$\Delta TOC [kg] = TOC [kg]_{Einbau} - TOC [kg]_{Probenahme} - TOC [kg]_{Abbau}$$

Gleichung 21: Berechnung des Kohlenstoffgehalts von CO₂ [kg C]

$$CO_2 [kg C] = CO_2 [kg] \times \left(\frac{M_{CO_2}}{M_C} \right)$$

M_{CO_2} = Molmasse von CO₂ = 44,1 g/mol

M_C = Molmasse von C = 12,0107 g/mol

Gleichung 22: Abweichung der CO₂-C-Fracht von TOC_{Abbau} [% TOC_{Abbau}]

$$\left(\frac{\Delta TOC [kg] - CO_2 [kg C]}{\left(\frac{\Delta TOC [kg]}{100} \right)} \right) = \text{Abweichung} [\% TOC_{Abbau}]$$

4. Ergebnisse und Interpretation

4.1 Rotteparameter

4.1.1 Temperatur

In Abbildung 16 sind die gemittelten Temperaturverläufe der Varianten abgebildet, dabei zeigten sich nur sehr geringe Unterschiede zwischen den drei Varianten.

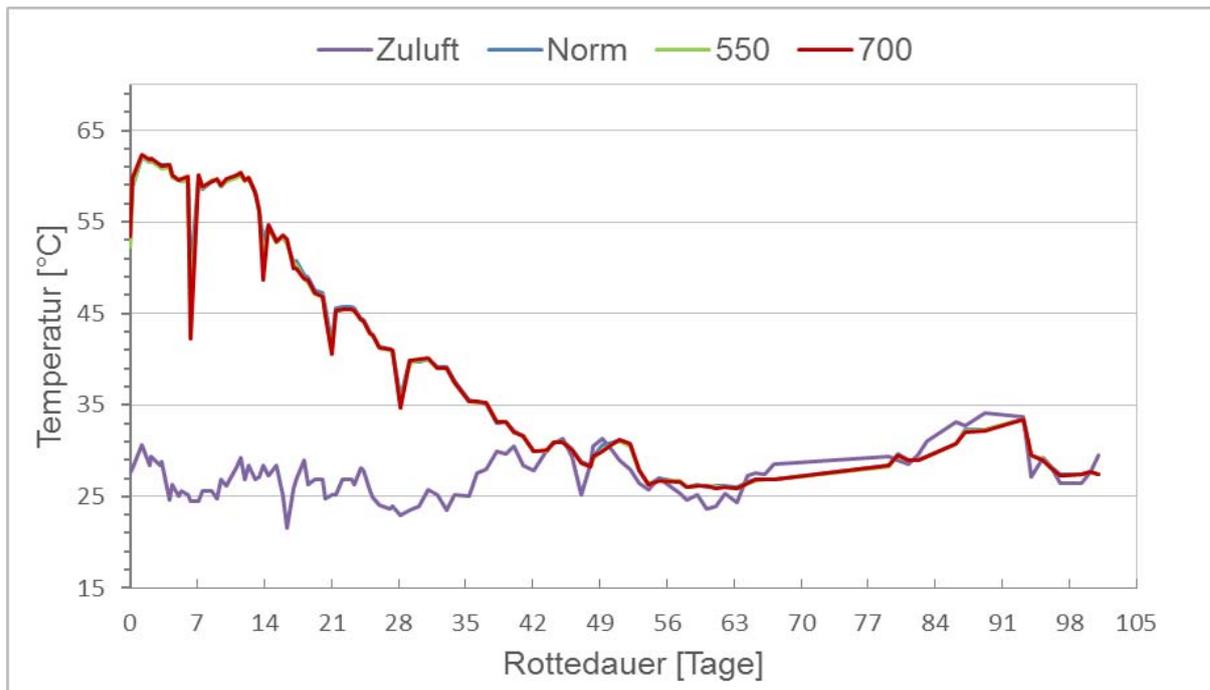


Abbildung 16: Gemittelter Temperaturverlauf der Varianten.

Durch die wöchentlichen Umsetztermine an Tag 7, 14, 21 und 28 kam es an diesen Tagen durch den kurzfristigen Ausbau und Umsetzvorgang außerhalb der Klimakammer zu den in der Abbildung 16 sichtbaren Temperaturabfällen. Ab Tag 35 wurde auf eine Temperaturmessung direkt nach dem Umsetzvorgang verzichtet, daher sind hier keine Abfälle mehr zu erkennen.

Zu Versuchsbeginn wiesen die Reaktoren bereits hohe Einbautemperaturen auf, wobei die Variante 700 mit 53,5 °C ein leicht höheres Niveau zeigte (52,4 °C – Variante Norm; 52,3 °C – Variante 550). Die hohe Einbautemperatur lässt auf eine hohe mikrobielle Aktivität bereits vor Versuchsbeginn schließen, was auch durch den Verlauf des pH-Wertes und der N₂O-Emissionen bestätigt wird. Dadurch wurde die Aufheizphase des Materials auf ein für die Heißrotte übliches Temperaturniveau bereits vor Versuchsbeginn zu einem großen Teil abgeschlossen. Bis zum Tag 3 folgte ein weiterer Anstieg auf die Maximalwerte von 62,1 °C (Norm), 62,2 °C (550) und 62,4 °C (700). In weiterer Folge hielten sich die gemittelten Werte sowie die Temperaturwerte der Einzelreaktoren in allen Varianten bis Tag 14 kontinuierlich über 55 °C, wodurch eine Hygienisierung nach Stand der Technik der Kompostierung erreicht wurde (BMLFUW, 2005). Die Temperaturverläufe der Einzelreaktoren sind im Anhang dargestellt. Nach Amlinger et al. (2005b) sollte das Material nach Erreichen der Hygienisierung rasch auf ein Temperaturniveau < 55 °C fallen um einen zügigen Ab- und Umbau und eine rasche Humifizierung zu erreichen. Bei allen drei Varianten fiel das Temperaturniveau nach Tag 14 (2. Umsetztermin) bereits

unter 55 °C. Das Ende der Hauptrotte wird bei einem kontinuierlichen Temperaturniveau unter 40 °C erreicht, dies wurde an Tag 32 bei allen drei Varianten unterschritten. Ab Tag 43 kam es bereits zu einer Angleichung der Reaktortemperaturen an die Zulufttemperatur. Die teils höheren Werte der Zuluft sind dabei auf die Zeitpunkte der Temperaturmessung zurückzuführen. So wurde meist zwischen 14:00 und 16:00 und damit zur heißesten Tageszeit gemessen, wodurch die Temperaturkurve der Zuluft leicht erhöht dargestellt ist.

Während zwischen den Mittelwerten der Varianten keine bedeutenden Unterschiede festgestellt wurden, traten jedoch innerhalb der Varianten kontinuierliche Temperaturunterschiede abhängig von der Aufstellungsebene in der Klimakammer auf. Die Aufstellung erfolgte in einem Regal mit drei Ebenen innerhalb der Klimakammer, in jeder Ebene stand dabei ein Reaktor jeder Variante (Abbildung 17).

Ebene „Oben“: Reaktoren 1; 2; 3

Ebene „Mitte“: Reaktoren 4; 5; 6

Ebene „Unten“: Reaktoren 7; 8; 9



Abbildung 17: Aufstellungsebenen der Reaktoren.

Innerhalb der Klimakammer kam es durch die Beheizung dabei zu leicht unterschiedlichen Temperaturniveaus, vor allem zu Beginn des Rotteprozesses sowie an den Umsetzterminen. Die Durchschnittstemperaturen bezogen auf die Aufstellungsebene der ersten sieben Wochen sind in Abbildung 18 dargestellt, danach hatten sich die Temperaturniveaus zwischen den Ebenen angeglichen und es traten keine Unterschiede mehr auf.

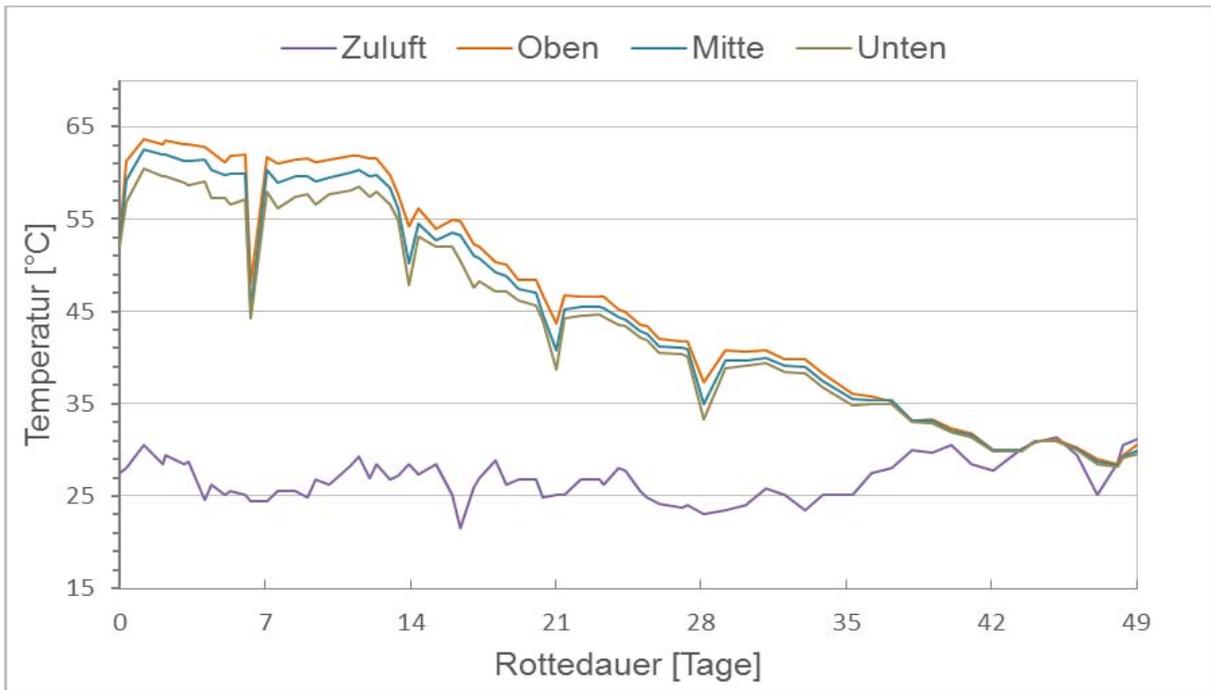


Abbildung 18: Temperaturverlauf der gemittelten Werte der Aufstellungsebenen.

Die Temperaturdifferenz zwischen Tag 1 und Tag 14 und den Ebenen „Oben“ und „Mitte“ bzw. „Oben“ und „Unten“ betrug dabei durchschnittlich 1,8 °C bzw. 4,0 °C. Zwischen Tag 14 und Tag 49 nahm die Differenz durch die Angleichung an die Umgebungstemperatur und die damit verbundene geringere Heizleistung der Klimakammer auf durchschnittlich 0,8 °C bzw. 1,7 °C ab. Zwischen Tag 49 und Tag 101 wurden durch die Angleichung an die Umgebungstemperatur keine Unterschiede zwischen den Ebenen mehr festgestellt.

4.1.2 Atmungsaktivität - AT₄

Die AT₄-Bestimmung wurde für das Ein- und Ausbaumaterial durchgeführt, um den Reaktivitätsverlust durch den Rotteprozess zu charakterisieren. In Abbildung 19 sind die Ein- und Ausbauwerte pro Reaktor und Variante dargestellt.

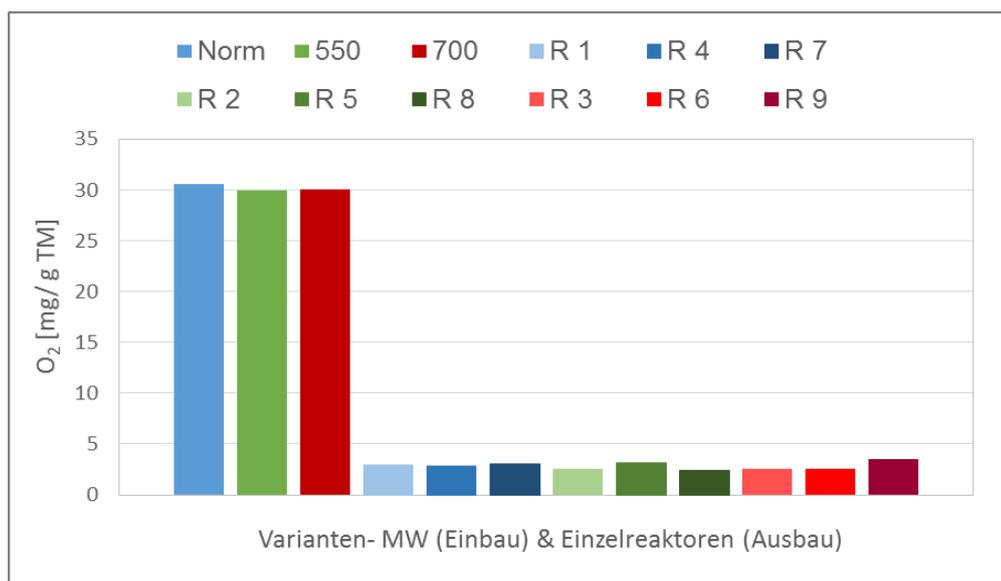


Abbildung 19: AT₄-Entwicklung über die Versuchsdauer. Variantenwerte: Tag 1; Einzelreaktoren: Tag 101.

Beim Einbau des Materials wurden Werte von 30,6 mg O₂/g TM (Norm), 29,9 mg O₂/g TM (550) und 30 mg O₂/g TM (700) festgestellt, die Varianten wiesen daher nur geringe Unterschiede auf. Ein Wert von 30,6 mg O₂/g TM zeigt dabei einen relativ geringen Anteil leicht verfügbarer organischer Substanz an, da hier bereits zum Einbauzeitpunkt Rottegrad II erreicht wurde und nur knapp über Rottegrad III lag (Tabelle 5).

Tabelle 5: Rottegrade bezogen auf den Sauerstoffbedarf.

Rottegrad	I	II	III	IV	V
O ₂ [mg/g TM]	> 41	41 - 28	28 - 17	17 - 6	6 >

Die gemittelten AT₄-Werte des Ausbaumaterials pro Variante sowie die Werte der Einzelreaktoren zeigen allesamt einen hohen Abbaugrad an und liegen deutlich unter dem Grenzwert für den höchsten Rottegrad V von 6 mg O₂/g TM (2,9 mg – Norm; 2,7 mg – 550; 2,8 mg – 700). Die Rotte kann somit bei allen Reaktoren als abgeschlossen angesehen werden, die Varianten weisen dabei keine relevanten Unterschiede auf.

4.1.3 Wassergehalt

In Abbildung 20 sind die gemittelten Wassergehaltswerte pro Variante über die Versuchsdauer dargestellt. Die sprunghaft ansteigenden Werte an den Umsetztagen sind berechnete Werte aus dem Wassergehalt zum Probenahmezeitpunkt und der anschließenden Zugabe von H₂O, zwecks Einstellung eines optimalen Wassergehalts.

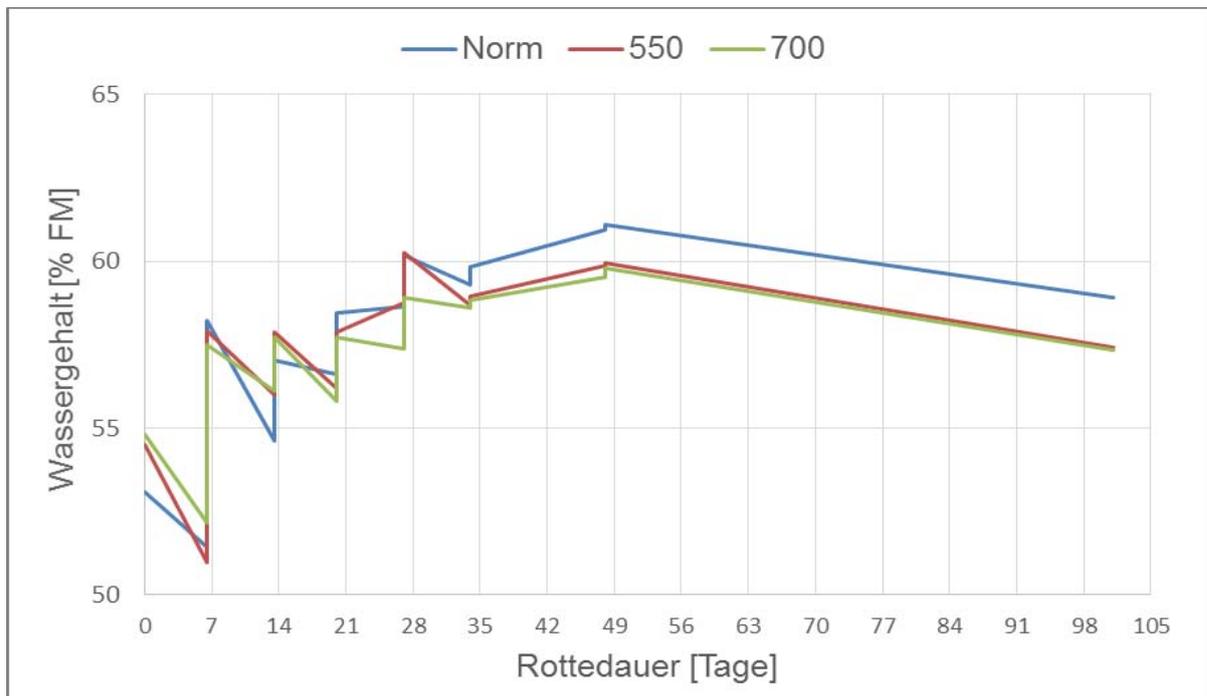


Abbildung 20: Gemittelte Wassergehalte [% FM] der Varianten über die Versuchsdauer.

Laut Amlinger et al. (2005a) liegt der optimale Wassergehalt für die Kompostierung zwischen 50 und 60 % und wurde daher als Zielwert für den Kompostiersversuch angesetzt. Beim Einbau des Materials konnte für alle Varianten ein ähnlicher Wassergehalt eingestellt werden, auch der Zielwert zwischen 50 und 60 % Wassergehalt wurde erreicht (Norm – 53,1 %; 550 – 54,5 %; 700 – 54,8 %). Die Varianten konnten dabei über die gesamte Versuchsdauer innerhalb der Bandbreite

des optimalen Bereichs gehalten werden. Dabei zeigte sich ein für den Rotteverlauf charakteristischer Austrag von Feuchtigkeit in den ersten drei Wochen, danach erfolgten nur mehr geringe Änderungen.

Die Standardabweichungen innerhalb der Varianten betragen durchgehend < 4,4 %, wobei die relativ höchsten Abweichungen in Woche 1 stattfanden. Dabei betrug die gemittelte Abweichung innerhalb der Varianten 1,7 % (Norm); 1,5 % (550) sowie 0,9 % (700). Auch zwischen den Varianten zeigten sich keine großen Unterschiede. Die maximale Standardabweichung zwischen den Varianten betrug 1,37 %. Die Werte der Einzelreaktoren sind im Anhang dargestellt.

4.1.4 pH-Wert

Der pH-Wert kann zur Kontrolle eines optimalen Rotteprozesses herangezogen werden und zeigt dabei die in Kapitel 2.3.6 erläuterten Charakteristika. In Abbildung 21 ist der Verlauf der gemittelten pH-Werte pro Variante dargestellt.

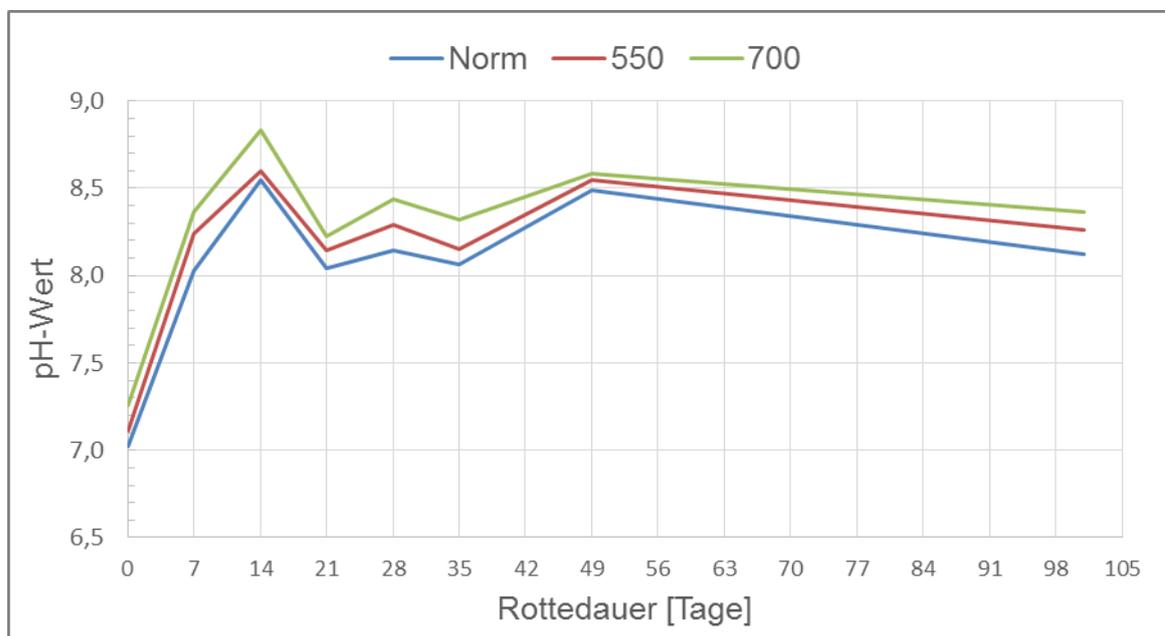


Abbildung 21: Gemittelte pH-Werte der Varianten über die Versuchsdauer.

Bei Einbau wies das Material einen pH-Wert von 7,0 (Norm), 7,1 (550) und 7,3 (700) auf. Wie erwartet zeigte sich eine leichte Erhöhung des pH-Wertes der Varianten 550 und 700 im Vergleich zur Normvariante, da die zugemischte Pflanzenkohle einen pH-Wert von 9,8 bzw. 9,7 (550 bzw. 700) hatte. Die gemessenen Anfangswerte sind dabei als relativ hoch für Frischsubstrate anzusehen, diese liegen üblicherweise im leicht sauren Milieu (Binner et al., 2004). Im Zusammenhang mit dem Anstieg in der ersten Woche des Rotteprozesses ist davon auszugehen, dass das Material die für Frischkomposte charakteristische Versauerung während der ersten mesophilen Phase bereits vor Versuchseinbau abgeschlossen hatte. Dies deckt sich auch mit der Temperaturentwicklung des Materials, da hier die erste mesophile Phase bereits beim Einbau abgeschlossen war. Über die Versuchsdauer zeigte sich ein charakteristischer Rotteverlauf mit sinkenden pH-Werten während der zweiten mesophilen Phase und einem Anstieg in der Reifephase, jedoch auf generell leicht erhöhtem Niveau, er sollte bei reifem Kompost bei ca. 8,5 liegen (Binner et al., 2004). Durch einen hohen pH-Wert von > 8 kommt es dabei verstärkt zu NH_3 - bzw. NH_4^+ -Emissionen. Wie in Kapitel 4.1.7 dargestellt, tritt dies verstärkt bei den Varianten 550 und 700 im Vergleich zur Normvariante auf.

4.1.5 Glühverlust

Wie in Kapitel 3.1.3 angegeben, wurde die Probemenge für die Bestimmung der Parameter Wassergehalt, Glühverlust, sowie die C- und N-Bestimmungen aufgrund des geringen Reaktorvolumens und der langen Versuchsdauer bewusst sehr niedrig angesetzt (2 x 60 g FM pro Reaktor). Dies war notwendig, damit trotz des erwarteten Masseverlustes während der Kompostierung auch in der Spätphase genügend Material in den Reaktoren vorhanden war um eine homogene Kompostierung zu ermöglichen. In Abbildung 22 sind die Glühverluste als Mittelwerte pro Variante über die Versuchsdauer dargestellt.

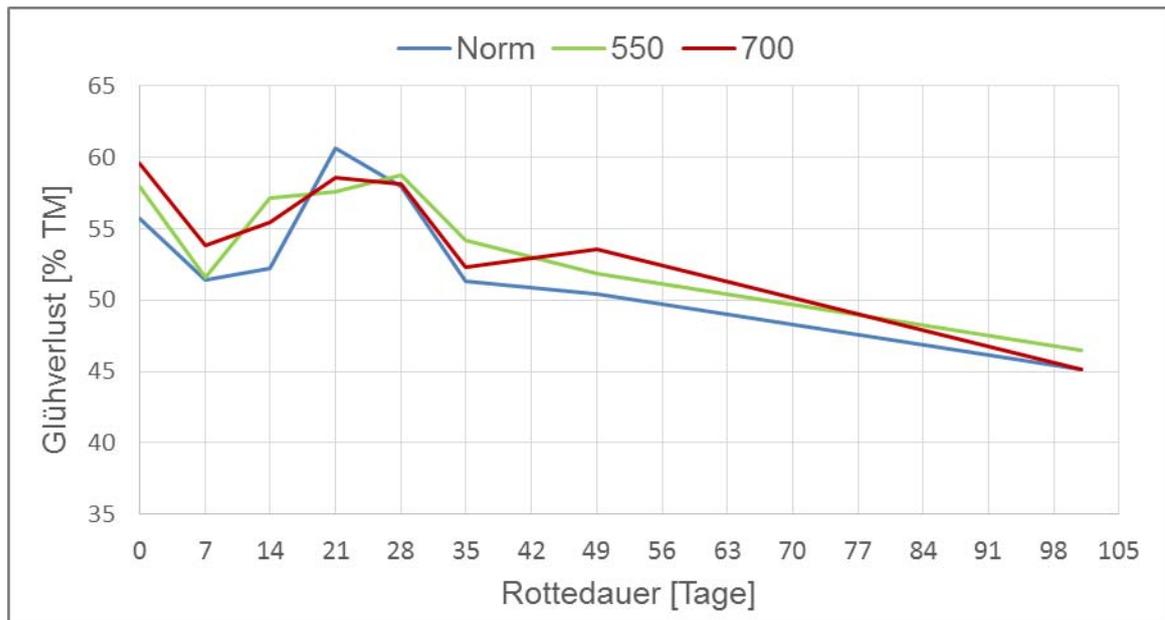


Abbildung 22: Mittelwerte der Glühverluste der Varianten über die Versuchsdauer.

Aufgrund der geringen Probenmengen und der Inhomogenität des Materials durch den hohen Grasanteil vermischt mit Holzstücken (2x2 cm), kam es dabei wahrscheinlich zu inhomogenen Probenahmen und damit zu unerwarteten Zunahmen der Glühverluste.

Als robuste Werte können allerdings die Ein- und Ausbauproben, sowie die Probe von Tag 7 angesehen werden. Am Ein- bzw. Ausbautag wurden 3 x 350 g FM bzw. 3 x 200 g FM entnommen, an Tag 7 wurde aufgrund der Aufteilung der Reaktoren 10, 11 und 12 ebenfalls 2 x 150 g FM für die weitere Analyse verwendet. Die restlichen Werte von Tag 14 bis 49 wurden aufgrund der hohen Schwankungen nicht in die Interpretation einbezogen.

Die Glühverluste des Eingangsmaterials von 55,7 % (Norm), 58,0 % (550) und 59,6 % (700) zeigten deutliche Unterschiede zwischen den Varianten. Die erhöhten Glühverluste der Varianten 550 und 700 können dabei durch die Zugabe der Pflanzenkohlen und deren hohen Glühverlusten erklärt werden. Die Abnahme des Glühverlustes zwischen Einbau und Tag 7 zeigte unterschiedliche Mineralisierungsraten zwischen den Varianten auf. Während die Variante Norm einen Rückgang des gemittelten Glühverlustes um 18,9 % verzeichnete, betrug der Rückgang bei den Kohlemischungsvarianten 19,9 % bzw. 24,3 % (550 bzw. 700). Über den gesamten Versuch wurde damit eine erhöhte Abnahme des Glühverlustes und somit eine höhere Mineralisierungsrate bei den Kohlevarianten verzeichnet.

4.1.6 C/N-Verhältnis & TOC

Analog zur Glühverlustbestimmung wurden für die Bestimmung des C/N-Verhältnisses und des TOC-Gehalts nur die Proben von Tag 1, Tag 7 und Tag 101 analysiert. Die gemittelten Werte pro Variante sind in Abbildung 23 dargestellt.

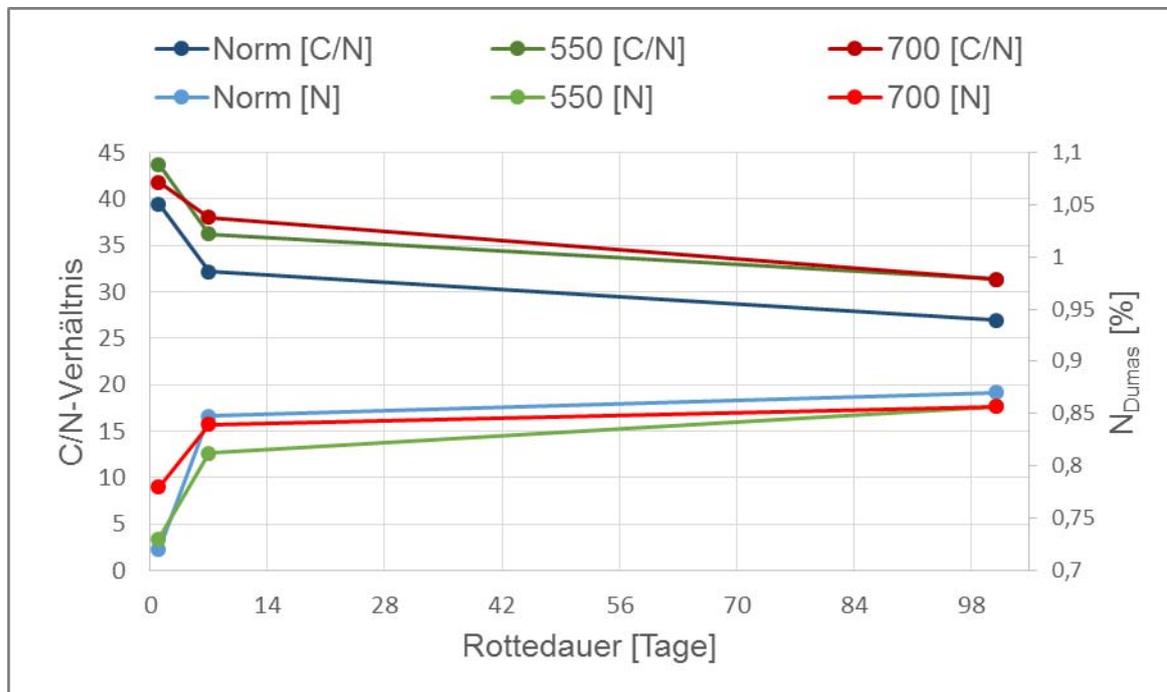


Abbildung 23: Mittelwerte der C/N-Verhältnisse und N_{Dumas} -Werte der Varianten über die Versuchsdauer.

Die Normvariante wies bei Einbau ein C/N-Verhältnis von 39 auf und lag damit über dem optimalen Bereich von 20-35 nach Binner et al. (2004). Die im Vergleich zur Normvariante höheren C/N-Verhältnisse der Varianten 550 und 700 (43 und 44) sind auf den relativ hohen C- und N-Anteil der Pflanzenkohlen zurückzuführen. Dieser zusätzliche Kohlenstoff liegt jedoch zu einem Großteil in langfristig stabilen Verbindungen vor und ist somit nicht für Mikroorganismen verfügbar. Der Anteil des langfristig stabilen Kohlenstoffs liegt dabei bei 94,9 % (UKBRC, 2014a) sowie 98,9 % (UKBRC, 2014b). Nach Khan et al. (2014) ist das C/N-Verhältnis bei Pflanzenkohlemischungen daher verfälscht. Bei Betrachtung der C/N-Verhältnisse über die gesamte Versuchsdauer sieht man diesen Zusammenhang zwischen der Normvariante und den Pflanzenkohlevarianten (550 und 700) durch das nahezu parallele Abnehmen zwischen den Varianten deutlich. Der stabile Kohlenstoffanteil dürfte den Rotteprozess daher ohne relevanten Abbau durchlaufen haben. Die Entwicklung des C/N-Verhältnisses zeigte dabei abseits der Erhöhung durch die Pflanzenkohlen keine bedeutenden Unterschiede zwischen den Varianten auf. Generell hat eine Verkleinerung des C/N-Verhältnisses während des Versuchs nicht im optimalen Umfang stattgefunden. Nach Linzner et al. (2005) sollte das C/N-Verhältnis in Reifekomposten bei ca. 10 liegen.

Ein Grund für das auch zu Versuchsende weite Verhältnis bei allen Varianten, könnte an dem potentiell hohen Anteil schwer abbaubarer Verbindungen wie Lignin liegen, welches sowohl in Holz als auch in altem Gras in bedeutenden Mengen vorkommt. Während Holz üblicherweise Ligninanteile zwischen ca. 23-34 % TM aufweist, kann Gras abhängig von Alter und Wuchshöhe ebenfalls hohe Werte von bis zu 27 % TM erreichen (Park et al., 2010; Lamborn, 2009). Auch die niedrigen AT_4 -Werte können

diese Hypothese stützen, da bei der AT₄-Bestimmung der Sauerstoffverbrauch hauptsächlich auf leicht abbaubare Verbindungen zurückzuführen ist (Binner, 2013). Da jedoch keine Analyse der molekularen Zusammensetzung des Kompostsubstrates vorgenommen wurde, bleibt diese Begründung hypothetisch und kann nicht verifiziert werden.

Die Mittelwerte der TOC-, N_{Dumas}- und C/N-Bestimmung sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Entwicklung der TOC-, N_{Dumas}- und Glühverlustmittelwerte der Varianten über die Versuchsdauer.

	Tag	TOC [%]	σ [%]	N _{Dumas} [%]	σ [%]	C/N	σ [%]	GV [%]	σ [%]
Norm	1	28,4	-	0,72	-	39	-	55,7	0,7
	7	27,5	2	0,85	2,3	32	1,4	51,4	1,8
	101	23,4	4,1	0,87	0,9	27	4,8	45,2	2,1
550	1	31,9	-	0,73	-	44	-	58	1,5
	7	29,7	2,1	0,81	3,5	36	2,7	51,6	2,6
	101	26,9	3,1	0,86	2	31	2,1	46,5	4,9
700	1	32,6	-	0,78	-	42	-	59,6	1,4
	7	32	2,2	0,84	2,1	38	0,3	53,8	1,3
	101	26,8	1,8	0,86	4,5	31	5,2	45,1	0,5

Mittels TOC- und N_{Dumas}-Gehalt können die organischen Kohlenstoffverluste und die Stickstoffverluste während des Kompostierungsprozesses quantifiziert werden. Um die Verluste zu bestimmen, wurden die TOC- und N_{Dumas}-Werte auf den Substratabbau bezogen. Da durch die inhomogenen Probenahmen keine TOC- und N_{Dumas}-Werte zwischen Tag 7 und Tag 101 vorlagen, wurden diese als gemittelte Werte von Tag 7 und Tag 101 angenommen. In Tabelle 7 sind die Werte der Masse-, Kohlenstoff- und Stickstoffverluste pro Variante dargestellt.

Tabelle 7: Gemittelte Masse-, TOC- und N_{Dumas}-Verluste der Varianten bezogen auf die absoluten Ausgangswerte.

Variante	Masse [TM]			TOC			N _{Dumas}		
	[g]	[%]	σ [%]	[g]	[%]	σ [%]	[g]	[%]	σ [%]
Norm	-782	-23,6	1,8	-330	-35,0	1,0	-1,95	-8,2	2,5
500	-634	-19,4	2,2	-321	-30,8	1,4	-1,50	-6,3	2,2
700	-645	-19,4	1,1	-341	-31,4	0,4	-3,00	-11,7	3,6

Der Masseverlust bei der Normvariante ist mit 23,6 % TM bezogen auf das Anfangssubstrat am größten, die Varianten 550 und 700 zeigen Werte von 19,4 % TM. Hier kann man von einem Einfluss der Pflanzenkohlezugabe ausgehen. Auch der TOC-Abbau ist bei der Variante Norm mit 35 % des Anfangsgehalts am größten, die Varianten 550 und 700 liegen hier auf einem niedrigeren Niveau von 30,8 % (550) und 31,4 % (700). Die N_{Dumas}-Verluste zeigen dagegen die höchsten prozentuellen Verluste bezogen auf den Eingangs-N_{Dumas}-Gehalt bei der Variante 700 mit -11,7 %. Dagegen hat die Variante 550 hier die geringsten prozentuellen Verluste mit -6,3 %, die Variante Norm liegt mit -8,2 % dazwischen. Hier zeigt sich eine veränderte Stickstoffdynamik der Variante 700, welche bei ähnlichen Masseverlusten und TOC-Abbau wie Variante 500, bedeutend mehr Stickstoffverluste aufweist. Wie in Kapitel 4.2.1 ausgeführt, müssen die TOC-Werte jedoch kritisch hinterfragt werden.

4.1.7 Nitrat und Ammoniumstickstoff

Die gemittelten NH₄⁺-N Eluatproben sind in Abbildung 24 dargestellt.

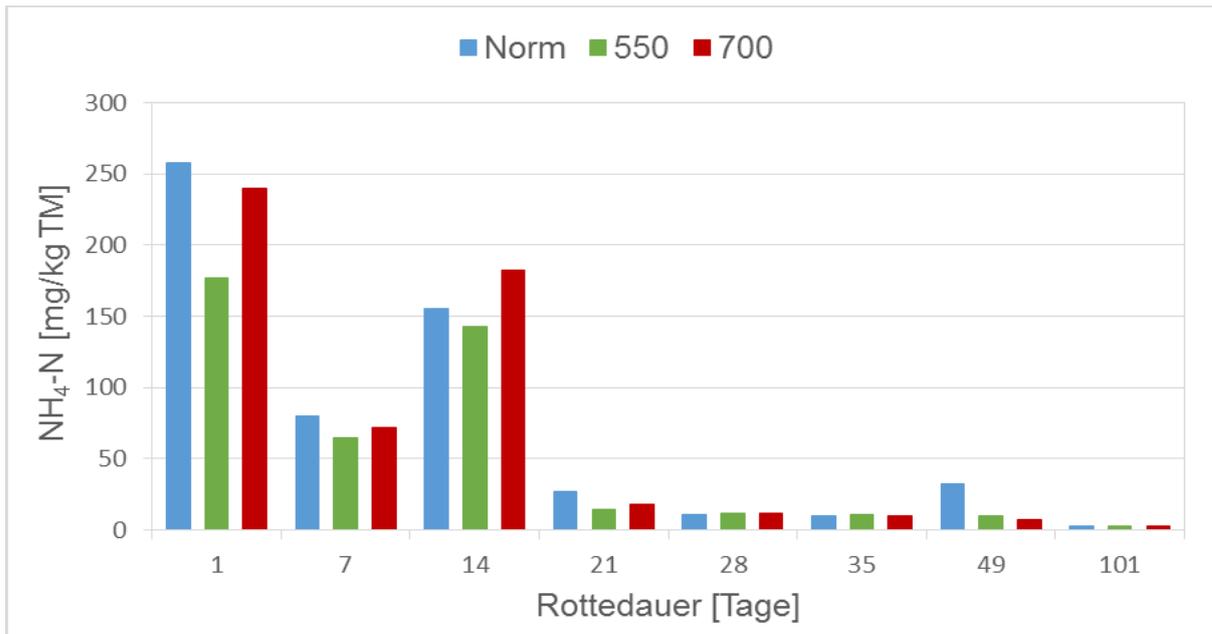


Abbildung 24: NH_4^+ -N Mittelwerte der Eluatproben der Varianten.

Das Einbaumaterial zeigte bereits zu Versuchsbeginn die höchsten Konzentrationen an NH_4^+ -N im Eluat. Dies deutet auf bereits begonnene Abbauprozess vor dem Einbau hin (Körner, 2009). Innerhalb der ersten Woche sank die Konzentration um 69 % (Norm), 63 % (550) und 70 % (700). In der zweiten Woche erfolgte eine NH_4^+ -N Anreicherung des Substrates mit steigenden Konzentrationen von 93 % (Norm), 121 % (550) und 153 % (700) bezogen auf die Konzentrationen an Tag 7. Hier zeigte sich eine deutliche Steigerung der Ammonifikation durch die Pflanzenkohlezugabe. In Woche 3 erfolgte eine Reduktion der NH_4^+ -N-Konzentrationen um 82 % (Norm), 90 % (550) und 90 % (700) bezogen auf die Vorwoche. Die höheren Veränderungen der Kohlevarianten deuten hier ebenfalls auf eine Beeinflussung des Stickstoffhaushalts des Kompostmaterials hin und sind auch im N_2O -Emissionsverhalten der Varianten erkennbar (Kap 4.2.4).

In Abbildung 25 sind die NH_4^+ -N-Konzentrationen aus den Kondensatfallen und den Sauren Wäschern als gemittelte Werte pro Variante über den Zeitverlauf dargestellt.

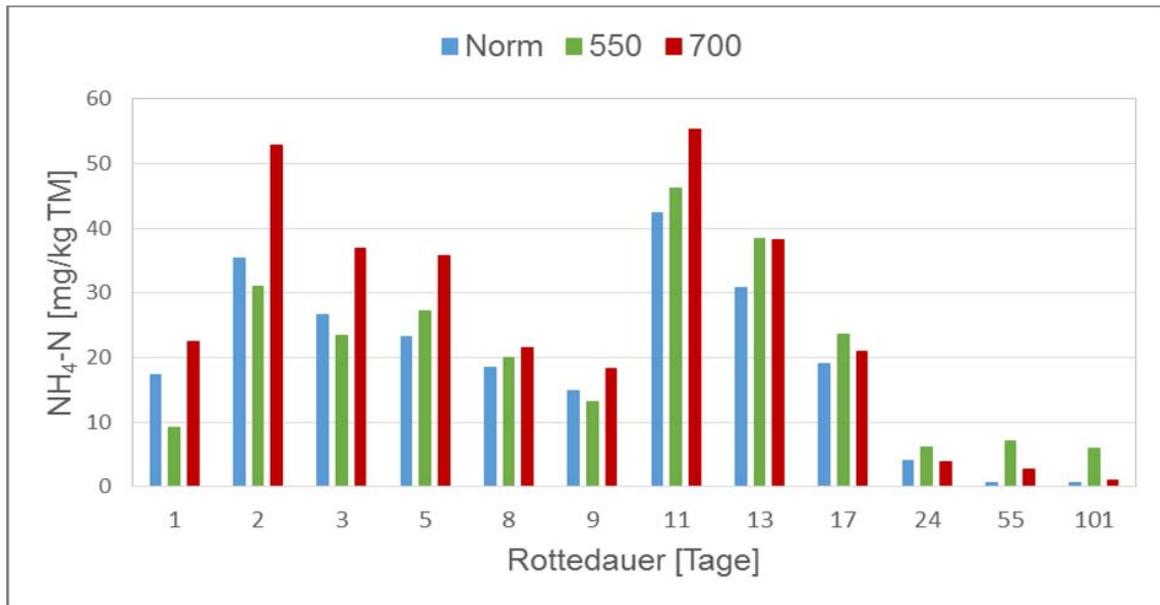


Abbildung 25: NH₄⁺-N-Mittelwerte der Kondensat- und Saurer Wäscher-Proben der Varianten über die Versuchsdauer.

Die NH₄⁺-N-Austräge betragen dabei 233,1 mg/kg TM (Norm), 251,2 mg/kg TM (550) und 309,7 mg/kg TM (700). Die höheren Werte der Varianten 550 (+7,8 %) und 700 (+ 32,9 %) können durch die erhöhten pH-Werte der Pflanzenkohlemischungen und die höheren N_{Dumas}-Gehalte erklärt werden. Der pH-Wert hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf das NH₄⁺/NH₃-Verhältnis im Reaktor und damit die gasförmigen NH₃-Emissionen (gemessen als Summenparameter NH₄⁺-N) (Körner, 2009). Nach Blume et al. (2010) beträgt der Anteil von NH₃ bei einer Temperatur von 20 °C und einem pH-Wert von 7 ca. 1 %, bei einem pH-Wert von 8 ca. 10 % und bei einem pH-Wert von 9 ca. 50 %, In Tabelle 8 sind die gemittelten pH-Werte der Varianten angeführt.

Tabelle 8: Gemittelte pH-Werte der Varianten über die Gesamtversuchsdauer.

Tag	0	7	14	21	28	35	49	101
Norm	7,03	8,03	8,54	8,04	8,14	8,07	8,49	8,12
550	7,11	8,24	8,60	8,14	8,29	8,15	8,55	8,26
700	7,25	8,37	8,83	8,23	8,44	8,32	8,59	8,36

Die Einzelwerte der Reaktoren zeigten große Unterschiede innerhalb der Varianten auf. So beträgt die Standardabweichung der Variante Norm 30,4 %, bei der Variante 550 35,8 % und bei der Variante 700 16,4 %.

Die Ursache für die großen Standardabweichungen innerhalb der Varianten liegt hauptsächlich in den verschiedenen Temperaturniveaus innerhalb der Klimakammer. Bei Gruppierung der Reaktoren nach Aufstellungsebene statt Variante wird dieser Zusammenhang zwischen Temperaturniveau und NH₄⁺-N-Austrags deutlich (Abbildung 26).

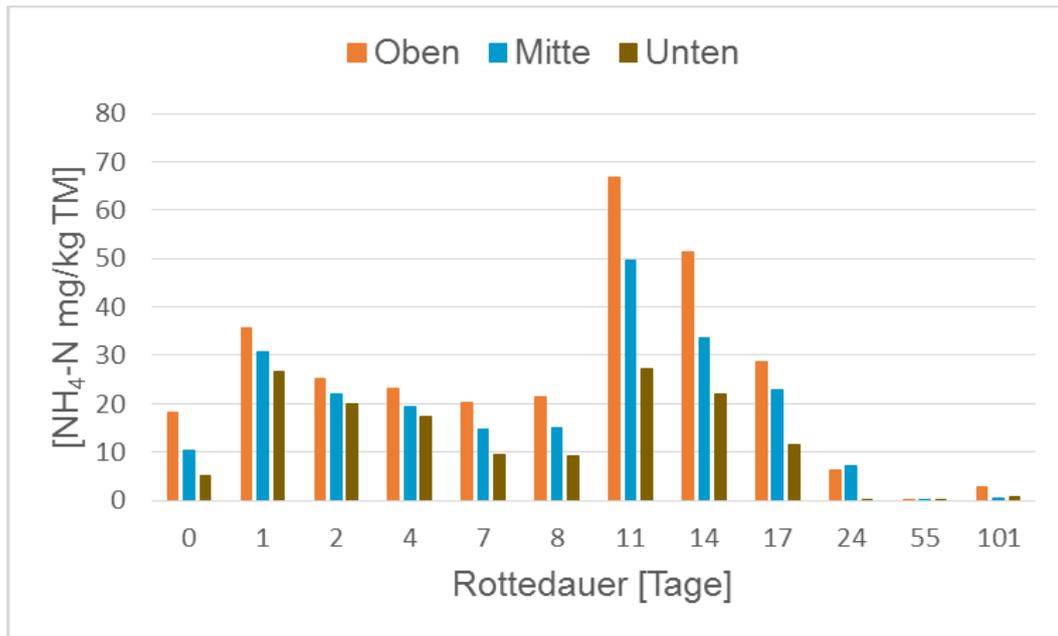


Abbildung 26: Mittelwerte des NH₄⁺-N-Gehalts der Kondensat- und Sauren Wäscher-Proben bezogen auf die Aufstellungsebene.

So zeigten sich durchgehend abnehmende Mittelwerte von oben nach unten bzw. von höheren zu tieferen Temperaturen. Die größten Temperaturunterschiede waren dabei bei Aufheizen der Klimakammer an Tag 0 (Einbau) sowie am ersten Umsetztermin (Tag 7) zu erwarten. Durch die Probenahme erst nach erfolgtem Umsetzungsvorgang aller Reaktoren muss jedoch auch Tag 8 miteinbezogen werden, da sich das Kondensat der ersten Stunden nach dem Umsetzungsvorgang in der Probe von Tag 7 befand. Die größeren Unterschiede der NH₄⁺-N-Austräge an Tag 1 und Tag 7/8 bestätigen damit den Einfluss des Temperaturniveaus auf das NH₄⁺-N Emissionsverhalten (Abbildung 27 und Abbildung 28).

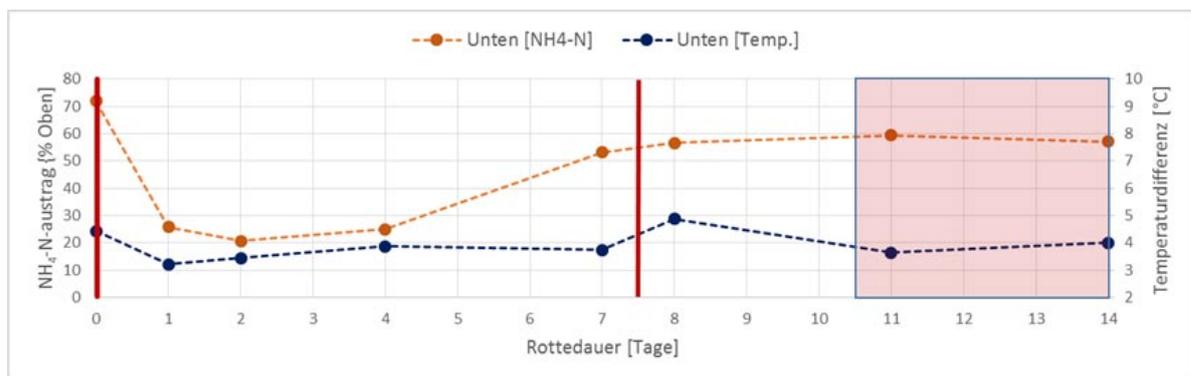


Abbildung 27: Gemittelter NH₄⁺-N-Austrag [%] und Temperaturdifferenz [%] der Ebene `Unten` bezogen auf die Ebene `Oben`; vertikale rote Linie: Umsetztermine; rot hinterlegter Bereich: N₂O-Emissionen.

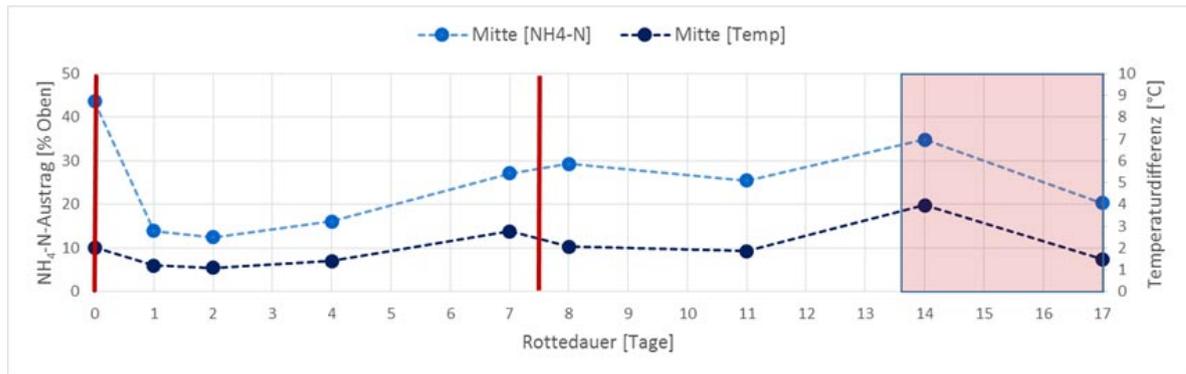


Abbildung 28: Gemittelter NH_4^+ -N-Austrag [%] und Temperaturdifferenz [%] der Ebene 'Mitte' bezogen auf die Ebene 'Oben'; vertikale rote Linie: Umsetztermine; rot hinterlegter Bereich: N_2O -Emissionen.

Die NO_3^- -N-Bestimmung ergab weder in den Eluatproben noch in den Kondensat- und Wäscher-Proben Ergebnisse über der Beweisgrenze.

4.2 Gasförmige Emissionen

4.2.1 CO_2 – Kohlendioxid

In Abbildung 29 sind die durchschnittlichen CO_2 -Konzentrationen im Abgasstrom der Varianten und die durchschnittliche Durchflussmenge in $\text{l}_n \text{h}^{-1}$ dargestellt.

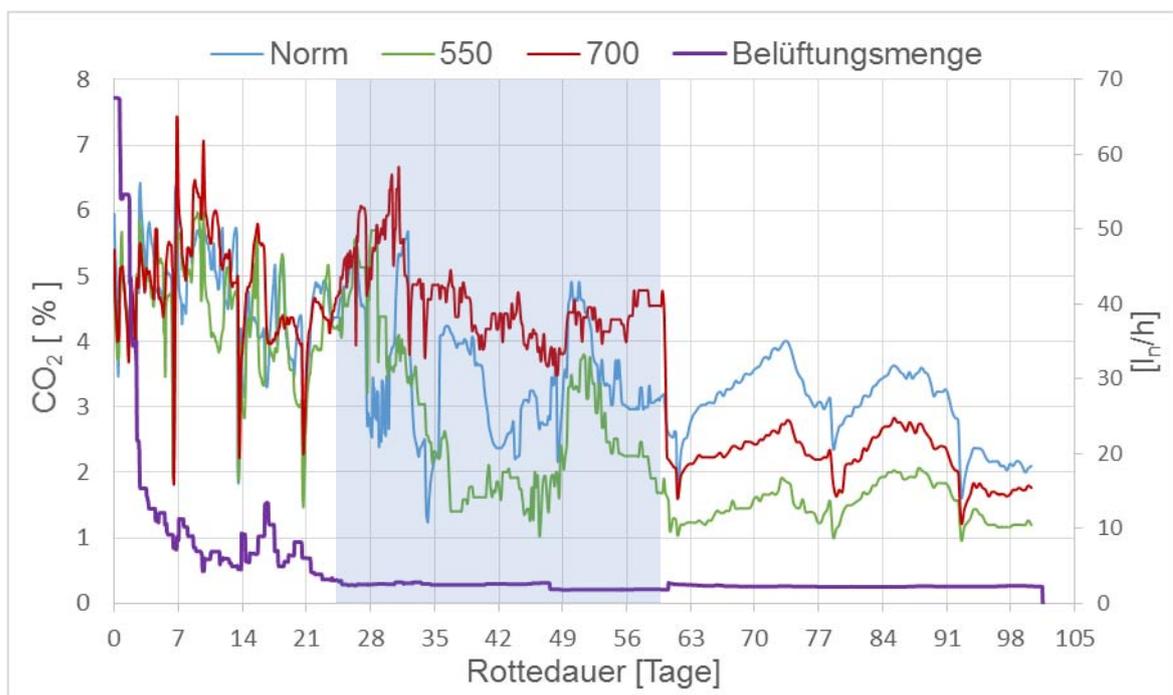


Abbildung 29: Gemittelte CO_2 -Konzentration der Varianten und gemittelte Belüftungsmenge aller Reaktoren (blau hinterlegter Bereich: Verdünnung des Abgasstroms).

Zwischen Tag 1 bis Tag 14 konnte die CO_2 -Konzentration nahe dem Sollwert von 5 % gehalten werden, nach dem zweiten Umsetztermin an Tag 21 kam es jedoch bereits zu einem Absinken der durchschnittlichen Durchflussmenge unter $5 \text{ l}_n \text{h}^{-1}$. Dies bedeutet, dass einige der Durchflussregler bereits an ihrer unteren Regelgrenze angekommen waren und eine weitere Verringerung des Volumenstroms und damit eine gesteuerte Anhebung der CO_2 -Konzentration im Abgasstrom nicht mehr möglich war. Zwischen Tag 1 und Tag 21 betrug die durchschnittliche CO_2 -Konzentration

dabei 4,7 % (Norm); 4,4 % (550) und 4,9 % (700), somit konnte der Sollwert von 5 % erreicht und eine optimale Sauerstoffversorgung gewährleistet werden (Kapitel 2.3.3). Ab Tag 24 wurden aufgrund der steigenden N₂O-Konzentrationen mit der Verdünnung des Abgasstroms in den Puffersäcken begonnen, wodurch auch die CO₂-Messung beeinflusst wurde (Kapitel 3.1.1). Durch die Verdünnungsmischungen zwischen 1:3 bis 1:15 und die maximale Auflösung des CO₂-Messgeräts von 0,1 %, sank die Messgenauigkeit auf bis zu 1,5 % ab. Die hier abgebildeten Werte sind dabei die aus der Verdünnungsmenge und der am Messgerät angezeigten Konzentration berechneten Werte. An Tag 60 wurde die Verdünnung bei allen Reaktoren beendet. Da durch die niedrigen Durchflussmengen eine Steuerung mittels des Regelparameters CO₂ nicht mehr möglich war, wurden die Durchflussregler aller Reaktoren auf den gleichen Wert gesetzt, um eine Beeinflussung der Rotte durch die Prozesssteuerung zu vermindern. Die Absenkungen der Konzentrationen am Tag 79 und 93 sind im Umsetzen des Rottematerials begründet.

Mithilfe der Durchflussmengen und der CO₂-Konzentration kann die CO₂-Summenfracht der Reaktoren errechnet werden. In Tabelle 9 sind die gemittelten Werte der Varianten angeführt.

Tabelle 9: Mittelwerte des CO₂-Ausstoßes der Varianten bezogen auf die TM; CO₂-C-Ausstoß bezogen auf den TOC_{Einbau} zu Versuchsbeginn.

	CO ₂ [g] / TM [g]	CO ₂ -C [g] / TOC _{Einbau} [g]
Norm	0,39	0,40
550	0,35	0,32
700	0,42	0,38

Die Variante 700 wies hier mit 0,42 g/g TM den höchsten absoluten Ausstoß auf, während die Variante 550 den niedrigsten CO₂-Ausstoß von 0,35 g/g TM verzeichnete.

Während in verschiedenen Kompostierversuchen mit Pflanzenkohle bereits von einer Steigerung der mikrobiellen Aktivität und damit der CO₂-Emissionen durch die Zugabe von Pflanzenkohle berichtet wurde (Steiner et al., 2011; Theeba et al., 2012), existieren auch gegenläufige Studien (Vandecasteele et al., 2016; Creamer et al. 2014; Fornes et al., 2015). Nach Creamer et al. (2014) und Fornes et al. (2015) kann Pflanzenkohle bedeutende Mengen an CO₂ chemisch adsorbieren. Dadurch kann die mikrobielle Aktivität bei alleiniger Betrachtung der CO₂-Konzentration unterbewertet werden (Fornes et al., 2015). Die Adsorptionsfähigkeit ist dabei indirekt proportional zur Temperatur und könnte die geringeren Emissionen der Pflanzenkohlevarianten gegen Versuchsende erklären (Creamer et al., 2014).

Falls eine CO₂-Adsorption stattgefunden hat, hätte dies außerdem Auswirkungen auf die TOC-Gehalts-Bestimmung. Der TOC-Gehalt wird aus der Differenz zwischen TC und TIC errechnet. Der TC wird dabei durch Verbrennung bei 900 °C und der anschließenden Detektion des entstandenen CO₂ durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor berechnet. Bei einer Adsorption von CO₂ an der Pflanzenkohle würde dieses miterfasst und ein erhöhter TC-Wert ausgewiesen. Der TIC wiederum wird aus der Glührückstandsprobe errechnet, hier wäre das adsorbierte CO₂ bereits durch die Verglühung entfernt worden und hätte somit keinen Einfluss auf den TIC-Wert. Durch die TOC-Bestimmung durch Differenz von erhöhtem TC und normalem TIC-Wert, würde der TOC-Wert somit erhöht.

Da jedoch bis auf die Studien von Creamer et al. (2014) und Fornes et al. (2015) keine Ergebnisse bekannt sind, bleibt diese Interpretation hypothetisch und kann durch das Versuchsdesign weder verifiziert noch falsifiziert werden.

4.2.2 CO – Kohlenmonoxid

Der Verlauf der CO-Emissionen zeigte ein ähnliches Bild wie die CO₂-Emissionen mit stetig abnehmenden Frachten. Die Summenfracht über die gesamte Versuchsdauer betrug dabei 11,3 mg/kg TM (Norm), 15 mg/kg TM (550) und 15,5 mg/kg TM (700). Die höheren CO-Werte der Varianten 550 und 700 könnten auf lokale anaerobe Mikrozonon hinweisen, sind jedoch aufgrund der insgesamt geringen Mengen an emittiertem CO vernachlässigbar. Laut Hellebrand (s.a.) betragen die CO-Emissionen bei der Kompostierung zwischen 0,1 % bis 0,01 % des Kohlenstoffgehalts des Kompostrohmaterials. Die gemessenen Emissionen liegen somit damit im üblichen Wertebereich.

4.2.3 CH₄ – Methan

In Abbildung 30 sind die gemittelten CH₄-Frachten der Varianten dargestellt.

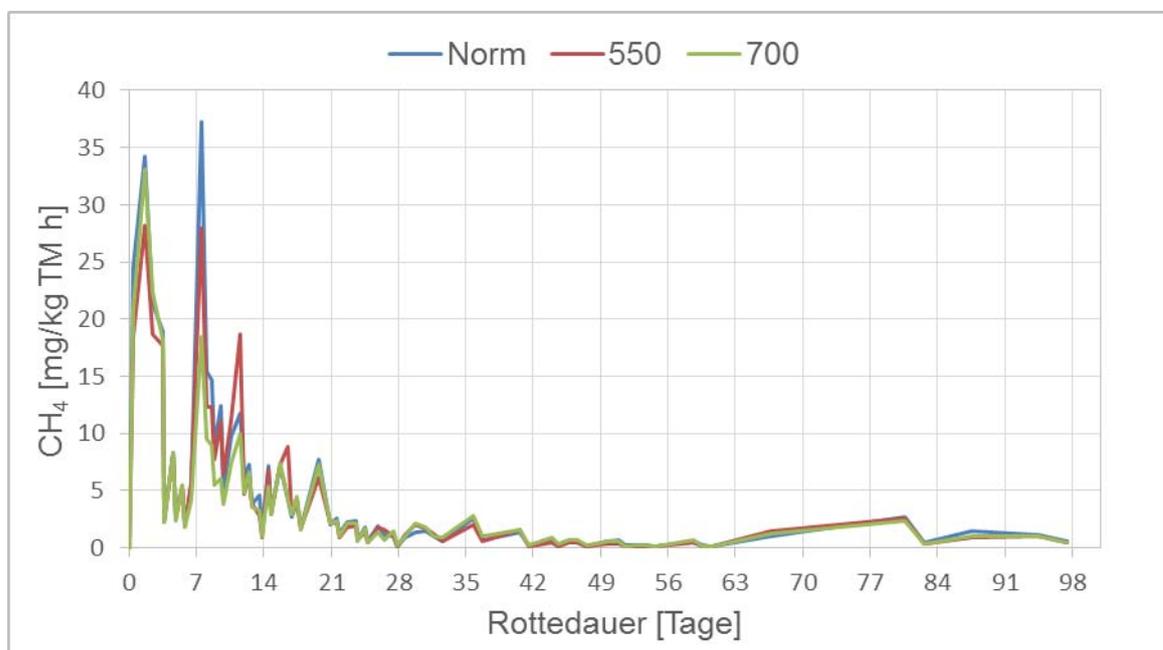


Abbildung 30: Mittelwerte der CH₄-Frachten der Varianten über die Versuchsdauer.

Der Verlauf der CH₄-Emissionen zeigte dabei einen ersten Peak an Tag 2, um anschließend bis zum ersten Umsetztermin stark abzufallen. Dies war bei allen drei Varianten gleichermaßen der Fall, wobei die Varianten Norm und 700 mit 34,2 bzw. 33,1 mg/kg TM leicht höhere Werte als die Variante 550 mit 18,5 mg/kg TM aufwiesen. Nach dem ersten Umsetztermin kam es zu einem zweiten CH₄-Peak mit Werten von 37,3 mg/kg TM (Norm), 28 mg/kg TM (550) und 18,5 mg/kg TM (700).

Laut Grassinger (1998) können sich bei Inkubationsversuchen mit starker Belüftungsrate vermehrt Luftkanäle im Rottegut bilden, welche zur kurzfristigen Entstehung lokaler anaerober Zonen führen können. Dies könnte eine Erklärung für den ersten Peak an Tag 2 darstellen, da hier noch sehr hohe Durchflussraten vorherrschten.

Der zweite Peak wiederum fand direkt nach dem ersten Umsetztermin statt und ist daher wahrscheinlich in diesem begründet. Hier könnten verschiedene Auslöser wirken: zum einen wird durch den Umsetzvorgang eine kurzfristige rapide Steigerung

der mikrobiellen Aktivität hervorgerufen und könnte daher zu einer Sauerstoffunterversorgung in einzelnen Bereichen geführt haben, zum anderen könnte die Anfeuchtung des Materials während des Umsetzungsvorgangs anaerobe Zonen gebildet haben. Auch die zu starke Verdichtung der Reaktoren durch die Aufteilung der Reaktoren 10, 11 und 12 könnte zu erhöhten Methanemissionen beigetragen haben. In Tabelle 10 sind die CH₄-Summenfrachten über die Versuchsdauer als gemittelte Variantenwerte dargestellt.

Tabelle 10: Gemittelte CH₄-Frachten der Varianten bezogen auf die TM und gemittelte CH₄-C-Frachten bezogen auf den TOC-Einbau.

	CH ₄ [mg/kg TM]	CH ₄ -C [mg/ kg TOC _{Einbau}]
Norm	381	1004
550	347	815
700	322	740

Über den gesamten Versuchsverlauf zeigten sich CH₄-Emissionsreduktionen [mg/kg TM] von 8,8 % (550) und 15,4 % (700) der Kohlevarianten in Bezug auf die Normvariante. Bei Betrachtung der Reduktionen in Bezug auf den TOC_{Einbau}-Gehalt zeigten sich dagegen Reduktionen von -18,8 % (550) und -26,3 % (700).

Die großen Standardabweichungen können hier abermals einen Einfluss der Aufstellungsebenen aufzeigen. Die höchsten Emissionen wurden dabei in der obersten Ebene mit durchschnittlich 423 mg/kg TM gemessen, in der mittleren Ebene fielen die Werte auf 361,2 mg/kg TM (-14,7 %) und in der untersten Ebene auf 265 mg/kg TM (-37,5 %). Die großen Unterschiede zwischen den Ebenen können auf die Temperaturabhängigkeit der CH₄-Bildung zurückgeführt werden (Amlinger et al. 2005b).

Reduzierte Methanemissionen von bis zu 95 % durch die Zugabe von Pflanzenkohle wurden bereits festgestellt (Vandecasteele et al., 2016; Sonoki et al., 2013). Vandecasteele et al. (2016) gehen dabei von einer Sorption von CH₄ an der Pflanzenkohle aus. Die stärkere Reduktion der Variante 700 könnte dabei auf die steigenden Sorptionseigenschaften bei steigender Pyrolysetemperatur zurückgeführt werden (Kapitel 2.6.3.3). Dagegen führten Sonoki et al. (2013) als Ursache der festgestellten CH₄-Reduktion eine Änderung der mikrobiellen Populationszusammensetzung und eine verbesserte Durchlüftung an. Jedoch sind noch keine Vergleiche über Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenkohlen bekannt. Eine Bestimmung der Reduktionsursachen war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich.

4.2.4 N₂O – Lachgas

In Abbildung 31 sind die gemittelten N₂O-Summenfrachten der Varianten dargestellt.

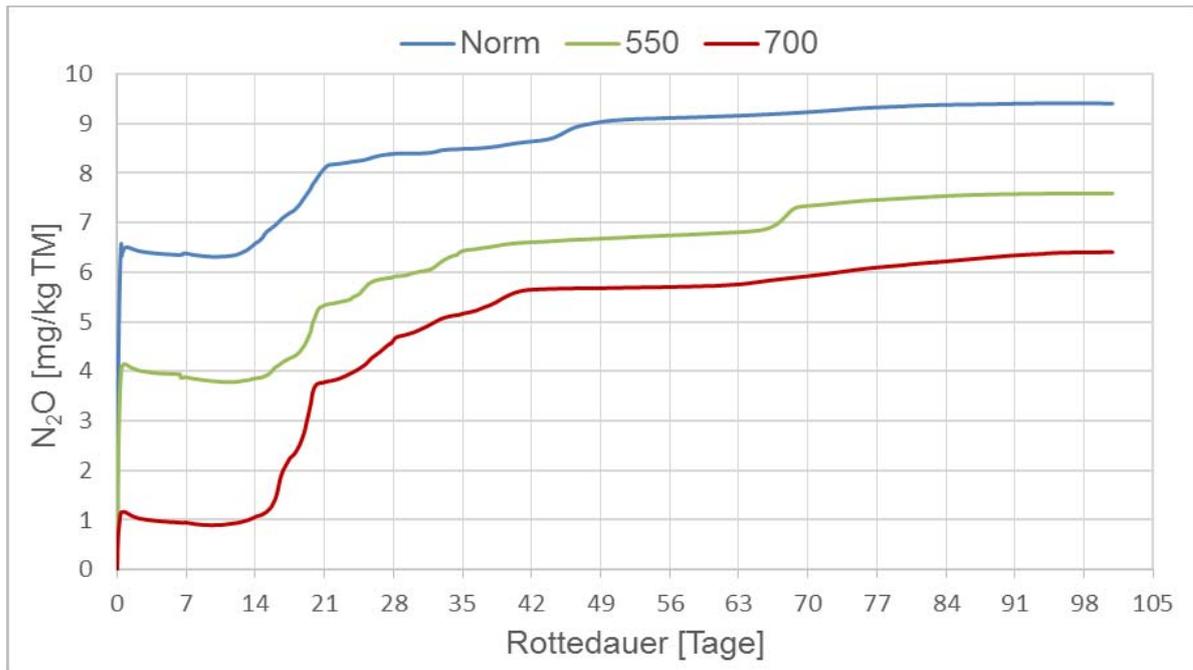


Abbildung 31: Gemittelte N₂O-Summenfrachten der Varianten über die Versuchsdauer bezogen auf die Einbau-TM.

Bereits direkt nach Versuchsbeginn (Stunde 1) zeigten sich die höchsten stündlichen N₂O-Frachten der gesamten Versuchsdauer von 1,9 mg/kg TM (Norm), 1,18 mg/kg TM (550) und 0,35 mg/kg TM (700) (Abbildung 32).

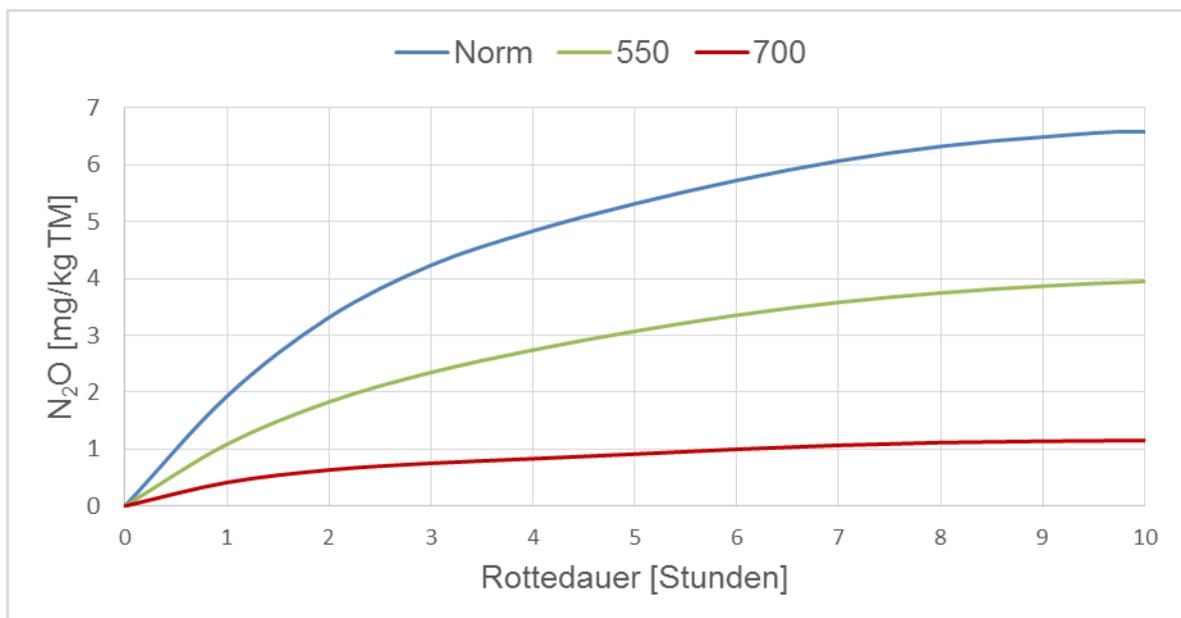


Abbildung 32: Mittelwerte der N₂O-Summenfrachten der Varianten der ersten zehn Versuchsstunden.

Danach verringerten sich die stündlichen Frachten kontinuierlich. Ab Stunde 15 kam es bereits zu negativen N₂O-Frachten bei einzelnen Reaktoren, ab Stunde 29 bei allen Einzelreaktoren. Eine Erklärung für die hohen Frachten zu Versuchsbeginn und die anschließende rapide Abnahme bis in den negativen Bereich könnte vor Versuchsbeginn liegen. So wurde das Kompostsubstrat vor Einbau in die Reaktoren in geschlossenen Behältern aufbewahrt und erst während der Aufteilung Frischluft ausgesetzt. Auch nach Einbau der Reaktoren wurden diese bis zu Versuchsbeginn mit niedrigen Durchflussmengen belüftet um möglichst einheitliche

Versuchsbedingungen zu schaffen. Vollkommen einheitliche Versuchsbedingungen waren aufgrund der Einbaudauer der einzelnen Reaktoren jedoch nicht möglich.

Die Wechsel zwischen anaeroben und aeroben Bedingungen fördern verstärkte N_2O -Emissionen durch unvollständige Denitrifikation (Körner, 2009). Da das Material bei Einbau bereits eine Temperatur von ca. $53\text{ }^\circ\text{C}$ aufwies, kann von hoher mikrobieller Aktivität vor Versuchsbeginn ausgegangen werden. Durch die optimalen Denitrifikationsbedingungen und die hohe Sensitivität des N_2O -Reduktaseenzym *'nos'* verbunden mit der hohen mikrobiellen Aktivität zu Versuchsbeginn könnte es daher zu großen Stickstoffumsatzmengen der Denitrifikanten gekommen sein. Durch die sequentielle Abfolge der Denitrifikation besteht bei raschem Wechsel zwischen anaeroben und aeroben Bedingungen die Möglichkeit hoher N_2O -Emissionen (Abbildung 33).

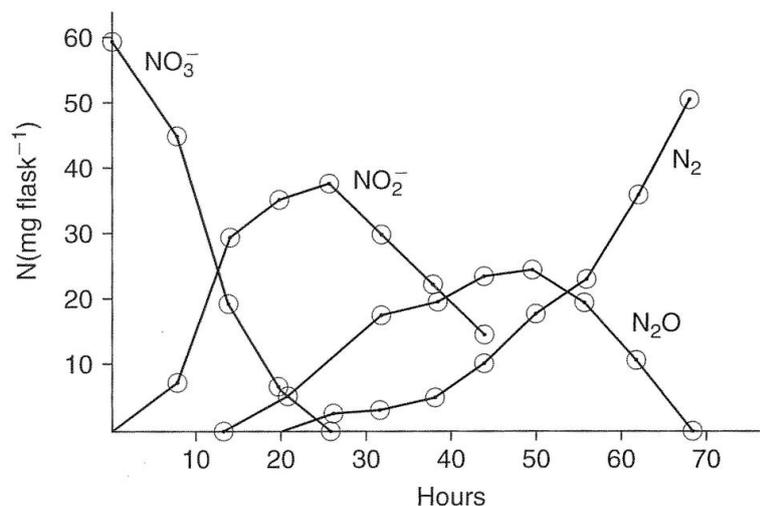


Abbildung 33: Sequentielle Abfolge der Akkumulation von Zwischenprodukten der Denitrifikation im Boden (Robertson und Groffmann, 2007).

Die Differenz der N_2O -Summenfrachten bezogen auf die Variante Norm und den Pflanzenkohlevarianten betrug in den ersten 10 Stunden 37 % (550) und 82 % (700). Wang et al. (2013) fanden in einem Kompostiersversuch eine relative Erhöhung der *'nos'*-Genkopien nach Pflanzenkohlezugabe. Dies führte mutmaßlich zu einer verstärkten Reduktion von N_2O zu N_2 . Nach Cayuela et al. (2013) dient Pflanzenkohle hier durch die hohe Anzahl an delokalisierten Elektronen als Elektronen-Shuttle für denitrifizierende Mikroorganismen. Dieser Effekt nimmt durch Steigerung der maximalen Pyrolysetemperatur und die damit verbundenen Änderungen der Molekülstruktur zu und könnte die Ursache für die erhöhten N_2O -Reduktionen der Variante 700 darstellen (Kapitel 2.6.3.3).

Eine weitere Erklärung wäre die mögliche direkte Sorption von N_2O , NO_3^- , NH_4^+ und organischen Stickstoffverbindungen durch Pflanzenkohle (Vandecasteele et al., 2016; Creamer et al., 2014; Cornelissen et al., 2013).

Nach Cornelissen et al. (2013) kann Pflanzenkohle bedeutende Mengen an N_2O chemisch adsorbieren. Auch hier wäre die Reduktion der Variante 700 durch die veränderte Molekülstruktur höher als bei der Variante 550 (Kapitel 2.6.3.3). Eine genaue Bestimmung der Reduktionsursache ist durch die alleinige Messung der N_2O -Emissionen jedoch nicht möglich.

Ab Tag 10 wurden bei den Reaktoren der untersten Ebene die ersten positiven N_2O -Frachten nach der Negativphase gemessen. Hier zeigte sich ein Einfluss der

Reaktorebenen. Zunächst geringe N_2O -Frachten wurden dabei erstmals gemessen, als die Temperatur unter $58\text{ }^\circ\text{C}$ sank. Dieser Wert wurde durch die obere und mittlere Ebene erst nach dem zweiten Umsetztermin an Tag 14 erreicht. Ab diesem Tag erzielten auch die beiden anderen Ebenen positive N_2O -Frachten.

In Abbildung 34 sind die Lachgasfrachten der Einzelreaktoren pro Stunde dargestellt, jedoch ohne die Frachten von Tag 1.

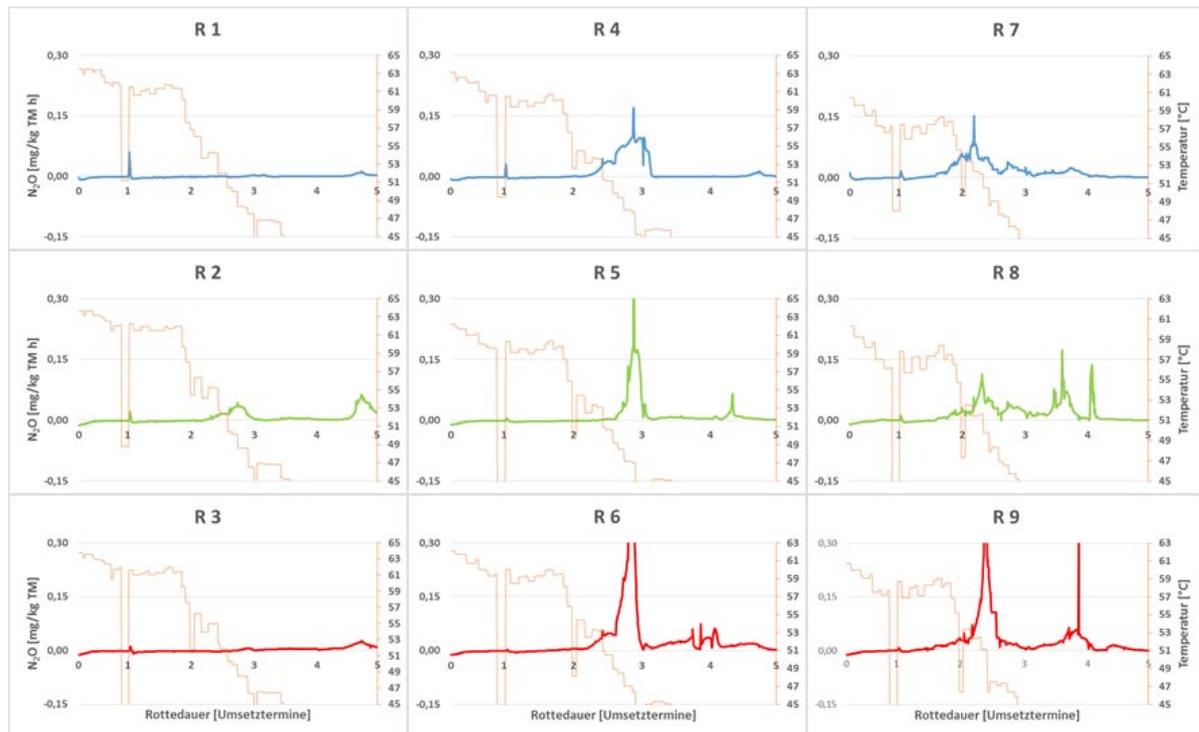


Abbildung 34: N_2O -Konzentrationen der Einzelreaktoren ohne Tag 1; horizontal – gleiche Variante, vertikal – gleiche Ebene, links – Ebene 'Oben', rechts – Ebene 'Unten'; Orange Linie - Temperatur [$^\circ\text{C}$].

Der Einfluss der Reaktorebene und damit der Temperatur ist deutlich an der zeitlichen Versetzung der N_2O -Peaks zu sehen. Während die Reaktoren 7, 8 und 9 bereits kurz nach dem zweiten Umsetztermin die höchsten stündlichen Lachgasfrachten (mit Ausnahme der ersten 10 Versuchsstunden) verzeichneten, begann die mittlere Ebene mit einer Zeitverzögerung von ca. 5 Tagen, während die obere Ebene über die gesamte Versuchsdauer nur geringe stündliche N_2O -Frachten verzeichnete. Die niedrigeren Emissionen der obersten Ebene können dabei durch die höheren NH_4^+ -N-Austräge erklärt werden, wodurch geringere Stickstoffquellen für die Mikroorganismen vorhanden waren.

Die höchsten Lachgasfrachten über alle Varianten wurden anschließend an die Reduktionsphase nach Unterschreiten der Temperaturniveaus von ca. $50\text{ }^\circ\text{C}$ zwischen Tag 14 und Tag 35 gemessen. Eine Verdünnung der Abgasströme aufgrund von N_2O -Konzentrationen außerhalb des Messbereichs des N_2O -Analyzers wurde ab Tag 24 für die ersten Reaktoren vorgenommen und bis Tag 60 aufrechterhalten. Dabei erreichten die Reaktoren der untersten Ebene die N_2O -Konzentrationsgrenze wiederum vor den anderen Ebenen.

Der dominierende Entstehungspfad der steigenden N_2O -Emissionen ab Tag 14 dürfte hier abermals der Denitrifikation zuzurechnen sein, abzulesen an den rapiden Emissionsabfällen nach den Umsetzterminen durch die Zufuhr von Sauerstoff in

zuvor anaerobe Bereiche. Hier zeigten sich abermals Veränderungen im Emissionsverhalten zwischen den Varianten. Die gemittelte N₂O-Summenfracht betrug 6,30 mg/kg TM (Norm), 8,38 mg/kg TM (550) und 13,71 mg/kg TM (700). Die Ursache für die erhöhten N₂O-Emissionen der Variante 700 könnte in dem höheren Stickstoffgehalt an Tag 7 von 18,8 g gegenüber 18,2 g (Norm) und 18 g (550) begründet sein. Zusammen mit der höheren Respirationsrate der Variante 700 ab Tag 7 könnte dies die höheren Emissionsraten erklären.

Die höhere Respirationsrate in Verbindung mit dem höheren Stickstoffgehalt könnte dabei auf eine Speicherung leicht abbaubarer stickstoffhaltiger Verbindungen durch die Pflanzenkohle hinweisen. Ein hohes Sorptionspotential frischer Pflanzenkohlen wurde schon mehrfach festgestellt (Vandecasteele et al., 2015; Borchard et al., 2014; Cayuela et al., 2013). Reibe (2015) stellte außerdem eine „catch and release“-Wirkung der Speicherung sowohl organischer als auch anorganischer Stickstoffverbindungen an Pflanzenkohle fest. Die in der ersten Woche gespeicherten Stickstoffverbindungen könnten somit wieder freigesetzt werden und als zusätzliches leicht verfügbares Substrat gedient haben. Borchard et al. (2014) konnten dies im Vergleich von kompostierter zu nicht-kompostierter Pflanzenkohle bereits nachweisen. Dies würde die höheren Emissionswerte zwischen Tag 14 bis Tag 35 der Varianten 550 und 700 erklären.

Die N₂O-Summenfrachten der Varianten über die Gesamtversuchsdauer sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Gemittelte N₂O-Summenfrachten der Varianten über die Gesamtversuchsdauer inkl. Standardabweichung in %

	Norm	550	700
Ø [mg / kg TM]	9,40	7,59	6,40
σ [%]	15	10	30
Vergleich zur Normvariante	-	-19,3%	-31,9%

Eine Erklärung für die hohen Standardabweichungen innerhalb der Varianten könnte wiederum in der Aufstellungsebene zu finden sein. In Abbildung 35 sind die Reaktoren nach Aufstellungsebene gruppiert dargestellt.

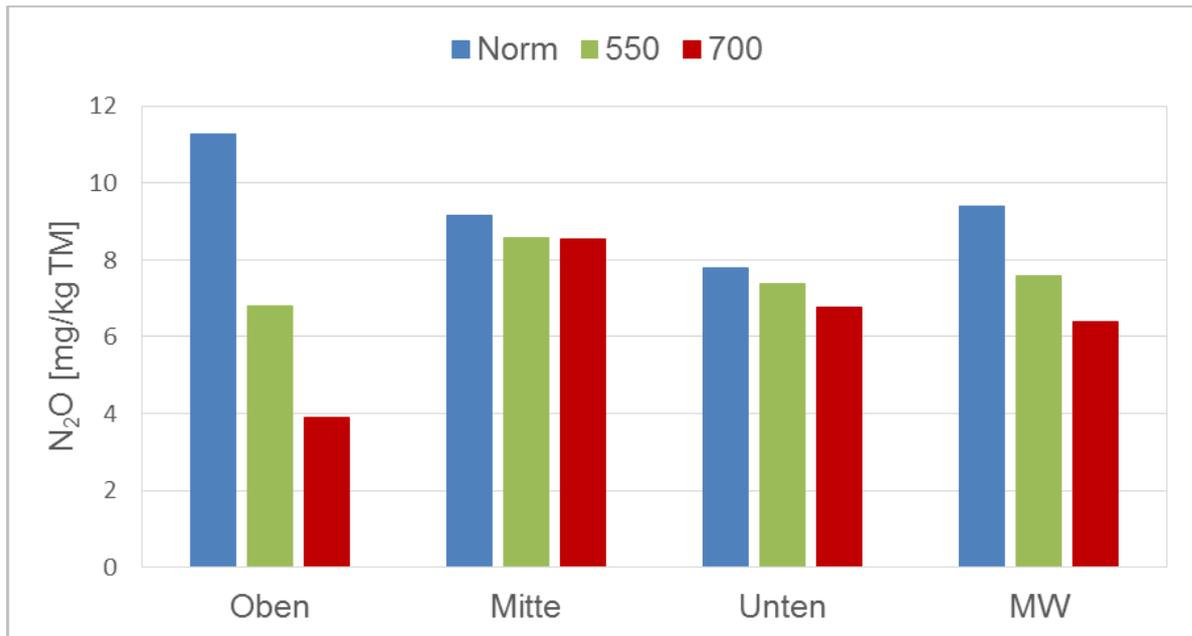


Abbildung 35: N₂O-Summenfrachten [mg/kg TM] der Einzelreaktoren gruppiert nach Aufstellungsebene und Mittelwert der Varianten.

Neben der Darstellungsform der N₂O mg/kg TM, müssen für eine umfassende Betrachtung der Emissionsdynamik jedoch noch weitere Parameter miteinbezogen werden. So ist neben der Stabilisierung der organischen Substanz auch die Nährstoffeinbindung von Stickstoff ein erklärtes Ziel der Kompostherstellung. Da durch die Zugabe von Pflanzenkohle der Stickstoffgehalt des Ausgangssubstrats verändert wurde, muss dieser ebenso wie der Stickstoffgehalt des Endmaterials in die Betrachtung der N₂O-Emissionen miteinbezogen werden (Freibauer und Kaltschmitt, 2003).

In Tabelle 12 sind die N₂O-Emissionen bezogen auf den N_{Dumas}-Gehalt des Einbaumaterials angeführt.

Tabelle 12: N₂O-N-Emissionen bezogen auf N_{Dumas}-Einbau [mg/mg].

	Norm	550	700
N₂O-N [mg] / N_{DUMAS}-Einbau [mg]	0,00131	0,00104	0,00082
[%]	0,13	0,1	0,08
Reduktion			
[% Norm]	-	-21%	-38%

In Abbildung 37 ist der N_{Dumas} -Abbau über die Versuchsdauer dargestellt, in Abbildung 36 werden die N_2O -N-Emissionen bezogen auf den N_{Dumas} -Abbau dargestellt.

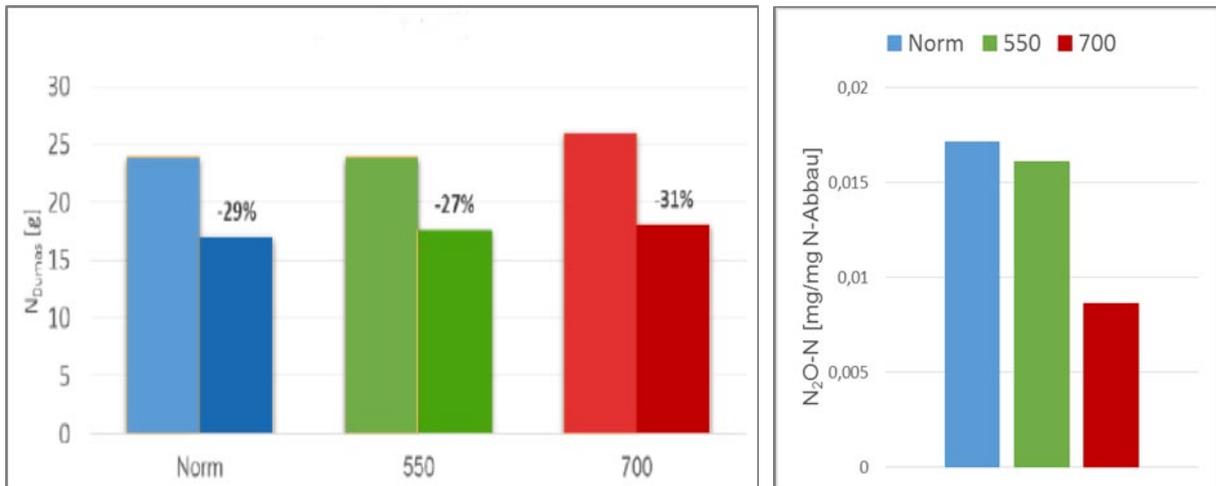


Abbildung 37: Gemittelter N_{Dumas} -Abbau der Varianten über die Gesamtversuchsdauer.

Abbildung 36: Gemittelte N_2O -N-Emissionen bezogen auf N_{Dumas} -Abbau.

Durch die Verbindung der N_2O -Emissionen mit den Bezugsgrößen N_{Dumas} -Einbau und N_{Dumas} -Abbau wird ersichtlich, dass es Unterschiede in der Stickstoffdynamik der Varianten gab. Während die Variante 550 den geringsten prozentuellen N_{Dumas} -Abbau und gleichzeitig geringere N_2O -Emissionen als die Normvariante aufwies, zeigte die Variante 700 ein anderes Bild. Hier waren die Stickstoffverluste am größten, jedoch nur in geringem Ausmaß in Form von N_2O .

Somit zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Kohlevarianten und es muss von einer Beeinflussung der N_2O -Emissionen durch das H/C_{org} -Verhältnis der Pflanzenkohlen ausgegangen werden. Die Emissionsreduktionen von -19,3 % (550) und -31,9 % (700) bezogen auf die Variante Norm weisen dabei eine ähnliche Größenordnung wie in der Literatur auf. Vergleichbare Experimente von Wang et al. (2013) und Vandecasteele et al. (2015) konnten Reduktionen von 26 % und 12 % feststellen. Die vor allem kurzfristige Reduktion der N_2O -Emissionen durch Sorption an der Pflanzenkohle könnte die höhere Reduktion dieses Versuches erklären, da im Vergleich zu Wang et al. (2013) und Vandecasteele et al. (2015) bedeutend geringere Stickstoffmengen umgesetzt wurden. Auch die in der Bodenforschung erzielten Verringerungen der N_2O -Emissionen um durchschnittlich 54 % (Cayuela et al., 2015) könnten durch die geringeren Stickstoffumsetzraten in Böden erklärt werden.

4.3 Kohlenstoffbilanz

Die Erstellung der Kohlenstoffbilanz durch Gegenüberstellung des TOC-Abbaus mit den CO_2 -C-Emissionen dient der Überprüfung der Versuchsanordnung und der verwendeten Messgeräte, insbesondere der Durchflussregler, da diese den größten Einfluss auf die Berechnung der gasförmigen Emissionen aufweisen.

Dabei wurden nur die CO_2 -C-Werte berücksichtigt, da die CH_4 -C- und CO-C-Frachten durch den geringen Anteil von < 1% der CO_2 -C Frachten keinen bedeutenden Einfluss auf die C-Bilanz hatten.

In Tabelle 13 sind der TOC-Abbau den CO₂-C-Verlusten der Einzelreaktoren gegenübergestellt.

Tabelle 13: Kohlenstoffbilanz.

Variante	Norm			550			700		
Reaktor	1	4	7	2	5	8	3	6	9
TOC [kg]									
Tag 1	0,943	1,069	1,070	0,944	1,034	1,093	0,939	1,025	1,093
Probennahme	0,163	0,174	0,186	0,155	0,175	0,182	0,154	0,169	0,179
Tag 101	0,440	0,557	0,549	0,471	0,557	0,568	0,454	0,533	0,569
TOC-Abbau	0,341	0,338	0,335	0,318	0,301	0,344	0,331	0,323	0,346
CO₂-C [kg]									
Emissionen	0,337	0,329	0,373	0,342	0,293	0,388	0,363	0,309	0,364
Differenz									
[kg]	0,003	0,008	-0,039	-0,024	0,008	-0,044	-0,033	0,014	-0,019
[% TOC _{Abbau}]	0,92	2,49	-11,52	-7,62	2,72	-12,81	-9,88	4,38	-5,35

Durch die C-Bilanz ist ersichtlich, dass die berechneten CO₂-C-Frachten mit der aus den TOC-Analysen berechneten Abnahme des organischen Kohlenstoffs gut harmonisieren. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass sowohl die CO₂-Emissionen als auch die TOC-Menge der Probennahmen Unsicherheiten beinhalten. Durch die Verdünnung der Abgasströme könnte die berechnete CO₂-C Menge vom tatsächlichen Wert abweichen (Kapitel 4.2.1). Die TOC-Gehalte der Probennahmen zwischen Tag 14 bis Tag 101 wurden aufgrund der durch die geringen Probemengen verursachten Unsicherheiten als fehlerhaft angesehen und nicht in die Bilanzierung miteinbezogen. Stattdessen wurden die Mittelwerte der Proben von Tag 7 und Tag 101 als Berechnungsgröße verwendet (Kapitel 4.1.6). Hier könnte durch gegenläufige Abweichungen eine Verfälschung der TOC- und CO₂-C-Werte stattgefunden haben.

4.4 Übersicht der Rotteparameter

In Abbildung 38 sind die wichtigsten Rotteparameter zusammengefasst. Neben der klassischen Darstellungsform (bezogen auf die TM) sind außerdem die Rotteparameter bezogen auf den TOC (zum Einbaupunkt) bzw. den N_{Dumas} (zum Einbaupunkt) angeführt.

Durch die Veränderung des Ausgangssubstrates in Hinblick auf die TOC- und N_{Dumas} -Gehalte durch die Beimischung von Pflanzenkohle müssen auch diese Veränderungen in die Betrachtung miteinbezogen werden.

	Einheit	Norm	550	700		Einheit	Norm	550	700
Masse	[kg]	3,3	99%	100%	Masse-Verlust	[g/kg TM]	236	82%	82%
AT ₄	[O ₂ mg/g TM]	2,9	93%	98%	AT ₄ -Abnahme	[O ₂ mg/g TM]	27,7	98%	98%
TOC-Abbau	[g/kg TM]	99	99%	103%	TOC-Abbau / TOC-Einbau	[g/g]	0,35	88%	90%
N_{DUMAS} - Abbau	[g/kg TM]	0,6	78%	154%	N_{DUMAS} -Abbau / N_{DUMAS} -Einbau	[g/g]	0,27	76%	143%
NH ₄ -N	[mg/kg TM]	233	108%	133%	NH ₄ -N / N_{DUMAS} -Einbau	[mg/kg]	247	107%	122%
N ₂ O	[mg/kg TM]	9,4	81%	68%	N ₂ O-N / N_{DUMAS} -Einbau	[mg/g]	1,3	80%	63%
CO	[mg/kg TM]	11	133%	137%	CO-C / TOC-Einbau	[mg/kg]	13	119%	120%
CO ₂	[g/kg TM]	348	88%	108%	CO ₂ -C / TOC-Einbau	[g/kg]	335	79%	94%
CH ₄	[mg/kg TM]	380	91%	85%	CH ₄ -C / TOC-Einbau	[mg/kg]	1004	81%	73%

Abbildung 38: Vergleich der wichtigsten Rotteparameter zwischen den Varianten. Werte der Varianten 550 und 700 in % bezogen auf die Referenzvariante.

5. Schlussfolgerungen

Der Kompostierversuch mit drei Varianten konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Sowohl die Referenzvariante Norm als auch die Pflanzenkohlemischungen zeigten am Ende des Versuches nach 101 Tagen eine Stabilisierung der organischen Substanz in Form niedriger AT₄-Werte. Dadurch konnte der Kompostierprozess für alle Varianten als beendet angesehen werden und eine Vergleichbarkeit der Varianten somit gewährleistet werden. Auch die Zielwerte der Prozesssteuerung, der Regelparameter CO₂-Konzentration und der Wassergehalt der Substrate konnten im optimalen Bereich gehalten und Unterschiede durch die Prozessführung so vermieden werden. Die gut harmonisierenden Werte der Kohlenstoffbilanz wiederum zeigen, dass der Versuchsaufbau und die Auswertung der Messergebnisse den Anforderungen entsprachen.

Jedoch führte eine Temperaturschichtung innerhalb der Klimakammer von bis zu 5 °C zu unterschiedlichen Rahmenbedingungen der einzelnen Reaktoren. Durch die gleichmäßige Aufteilung der Varianten auf die unterschiedlichen Temperaturniveaus konnte eine Vergleichbarkeit trotz hoher Standardabweichungen innerhalb der Varianten gewährleistet werden.

Als problematisch stellte sich zudem die Interpretation klassischer Parameter und Darstellungsformen wie dem TOC-Abbau in g/kg TM heraus, da diese durch die Zugabe stabilen Kohlenstoffs beeinflusst werden und in ihrer Aussagekraft zu hinterfragen sind.

Nichtsdestotrotz konnten im Rotteprozess Unterschiede zwischen der Referenzvariante, der Kohlevariante 550 und der Kohlevariante 700 festgestellt werden. Auffallend ist hier der geringere Masseverlust der Kohlevarianten, welcher nicht allein durch die Zugabe der stabilen Kohlenstofffraktion der Pflanzenkohle erklärt werden kann. In Verbindung mit den unterschiedlichen CO₂-Summenfrachten zeichnen sich hier unterschiedliche Ab- und Umbauprozesse zwischen der Referenzvariante und den Kohlevarianten ab, sowie auch innerhalb der Kohlevarianten. Während die Variante 700 einen höheren TOC-Abbau bei höheren CO₂-Frachten aufweist, ist dies bei der Variante 550 entgegengesetzt. Auch bei der Stickstoffumsetzung zeichnen sich unterschiedliche Dynamiken ab. Während der erhöhte gasförmige NH₃-Ausstrag durch die erhöhten pH-Werte der Kohlevarianten erklärt werden kann, deuten die Unterschiede der gesamten Stickstoffverluste auf unterschiedliche Ab- und Umbauprozesse zwischen den Varianten hin.

Bei den Treibhausgasen CH₄ und N₂O zeigt sich hingegen ein eindeutiges Bild. Im Fall von CH₄ reduzierte die Pflanzenkohlevariante 550 bzw. 700 im Vergleich zur Referenzvariante die Emissionen um 9 % (550) bzw. 15 % (700). Bei den N₂O-Emissionen reduzierte die Variante 550 diese um 19 % bezogen auf die Trockenmasse und 20 % bezogen auf den Stickstoffgehalt bei Einbau des Materials, während die Variante 700 Reduktionen um 32 % bzw. 37 % aufweist. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die Zugabe von Pflanzenkohle in der Kompostierung den N₂O-Ausstoß senkt, wie dies bereits bei Wang et al. (2013) und Vandecasteele et al. (2016) aufgezeigt wurde. Ebenso wurde eine höhere Reduktion der Pflanzenkohle 700 mit einem H/C_{org}-Verhältnis von 0,19 gegenüber der Pflanzenkohle mit einem H/C_{org}-Verhältnis von 0,37 nachgewiesen.

Dies deckt sich mit der Hypothese von Cayuela et al. (2015), wonach Pflanzenkohlen mit engerem H/C_{org} -Verhältnis zu höheren Reduktionen der N_2O -Emissionen in Böden führen. Im durchgeführten Rotteversuch konnte dies auch für die Pflanzenkohlezugabe in der Kompostierung aufgezeigt werden.

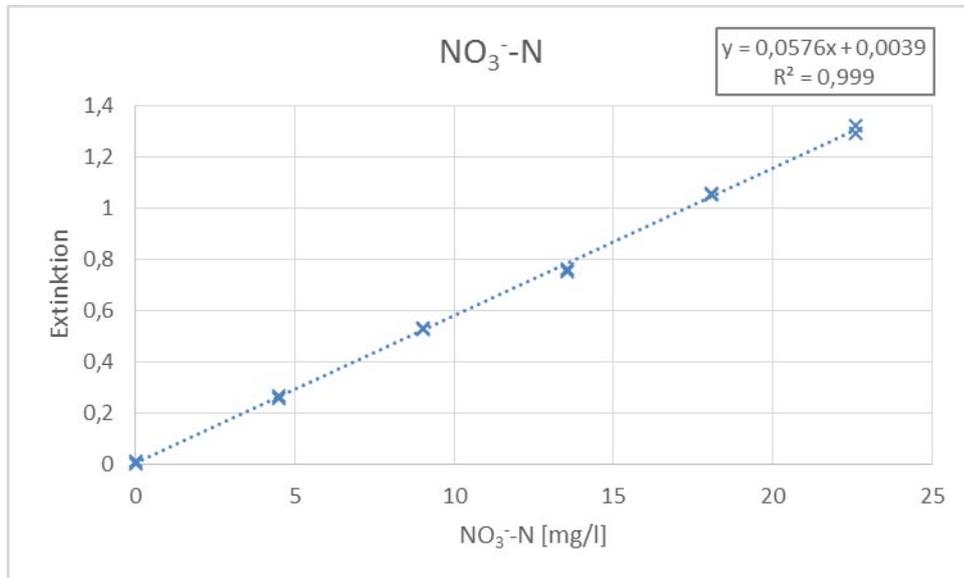
Über die Ursachen können jedoch nur hypothetische Aussagen getroffen werden. Wenngleich sich die Pflanzenkohlen hauptsächlich im H/C_{org} -Verhältnis unterscheiden, konnte eine alleinige Auswirkung dieses Parameters auf die N_2O -Reduktionen durch das verwendete Versuchsdesign weder verifiziert noch falsifiziert werden, da eine Beeinflussung durch andere nicht berücksichtigte Parameter nicht ausgeschlossen werden kann. Jedoch weisen die Versuchsergebnisse auf unterschiedliche Stickstoffdynamiken in den zwei Pflanzenkohlevarianten hin. Der Schluss, dass diese durch die unterschiedliche makromolekulare Struktur der Pflanzenkohlen und damit dem H/C_{org} -Verhältnis ausgelöst wurden, liegt nahe.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich daher weitergehende Fragen der Auswirkungen von Pflanzenkohle auf die Lachgasemissionen bei der Kompostierung ableiten. Neben den Wirkungszusammenhängen zwischen H/C_{org} -Verhältnis und N_2O -Emission sind hier vor allem die Auswirkungen der Pflanzenkohlezugabe auf den TOC-Abbau interessant. Der Einfluss auf die Bildung von Huminstoffen wäre hier eine für die Qualität der Kompostierung zentrale Fragestellung. Auch die Interpretation klassischer Parameter wie des C/N-Verhältnisses muss bei der Zugabe von Pflanzenkohle hinterfragt werden.

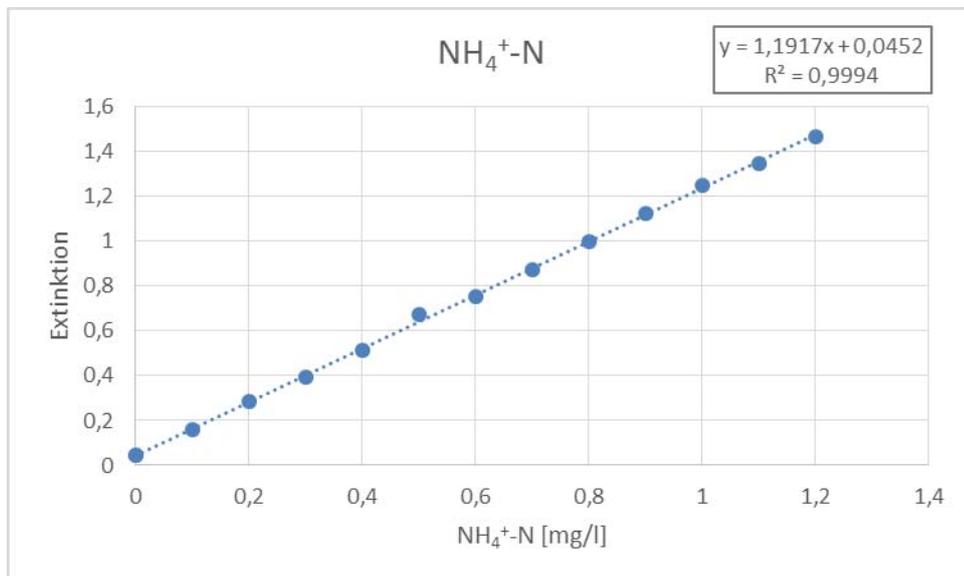
6. Anhang

Kalibration:

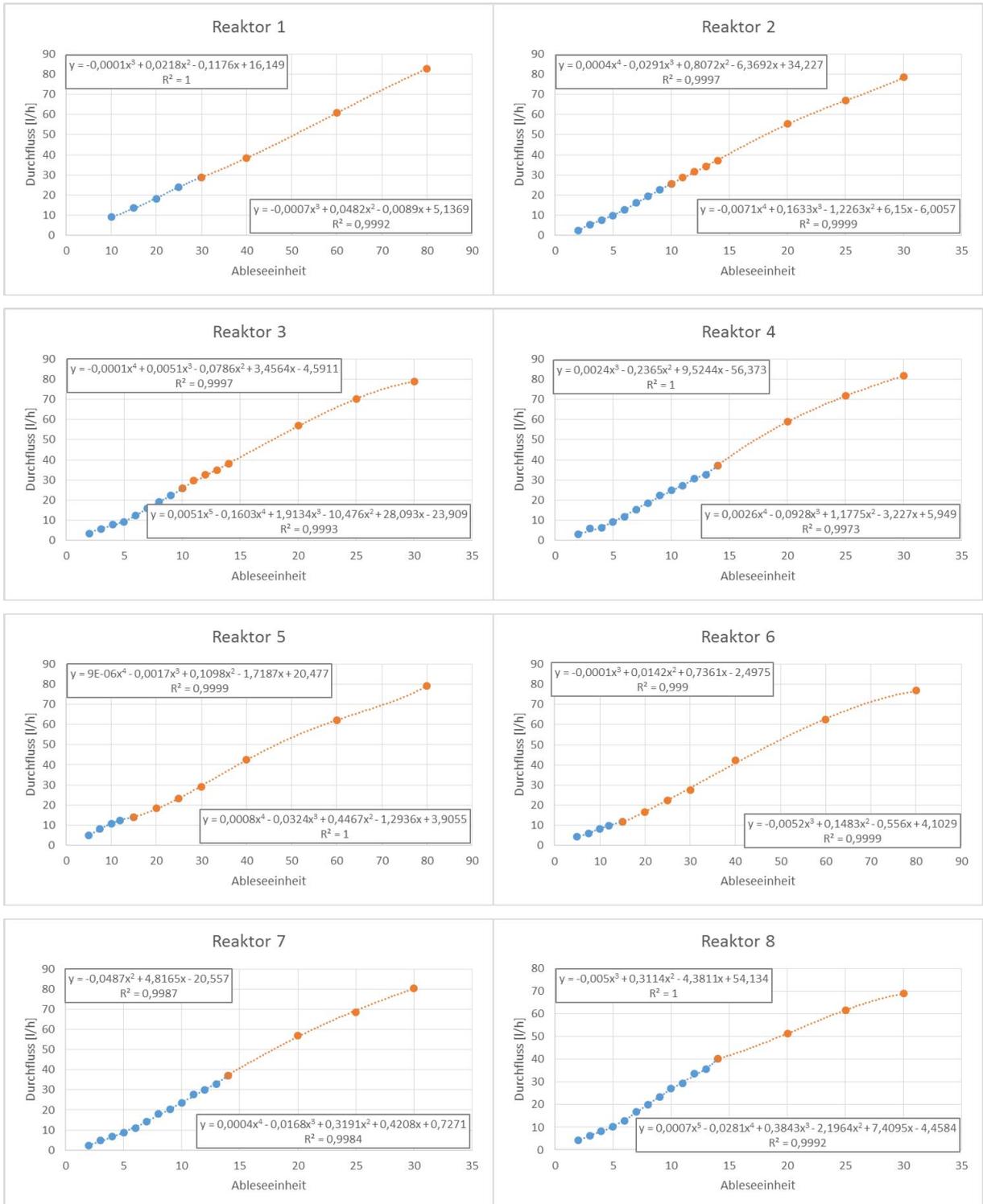
NO_3^- -N:

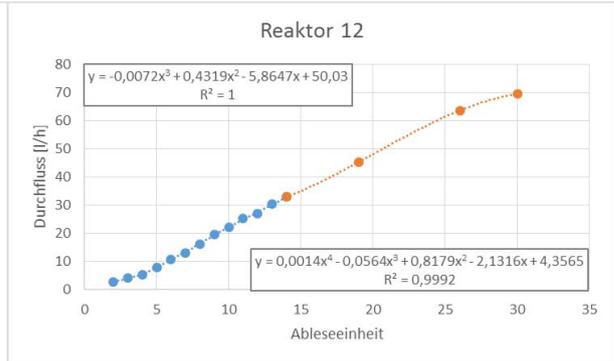
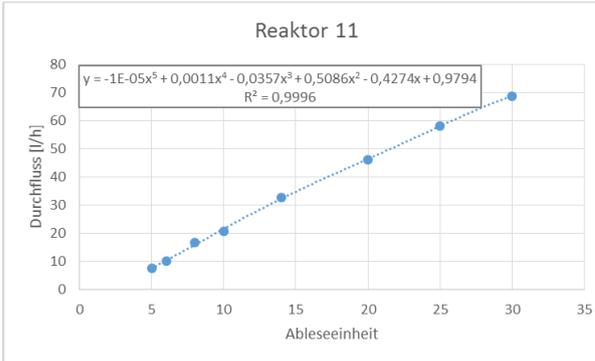
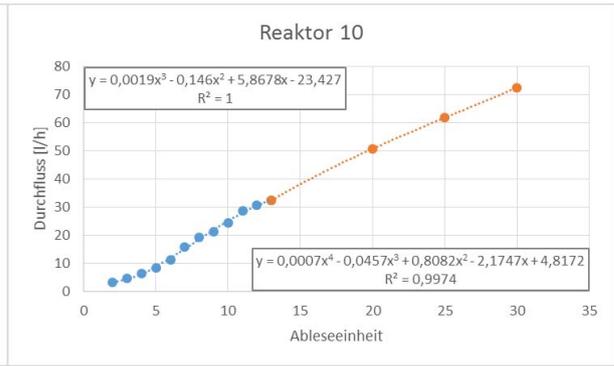
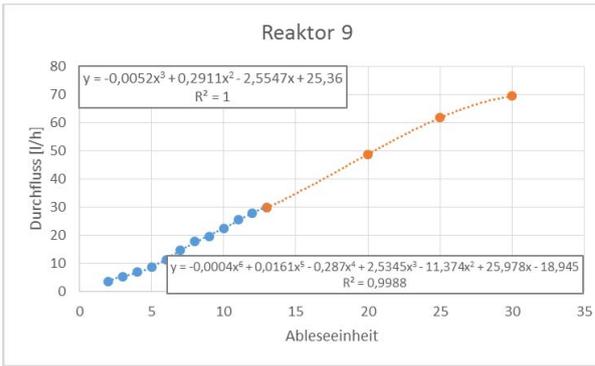


NH_4^+ -N:

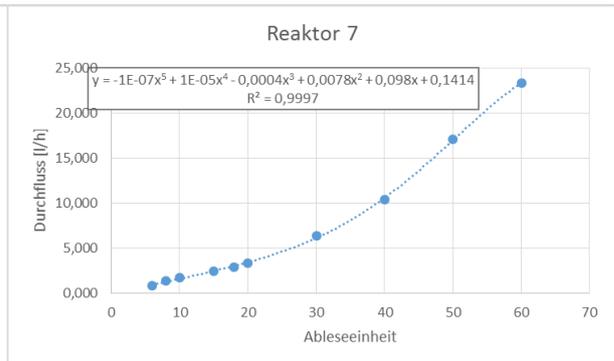
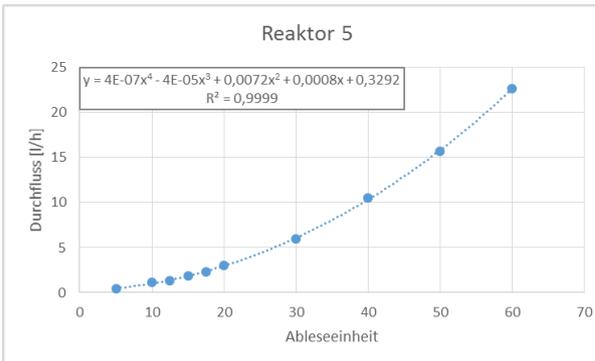
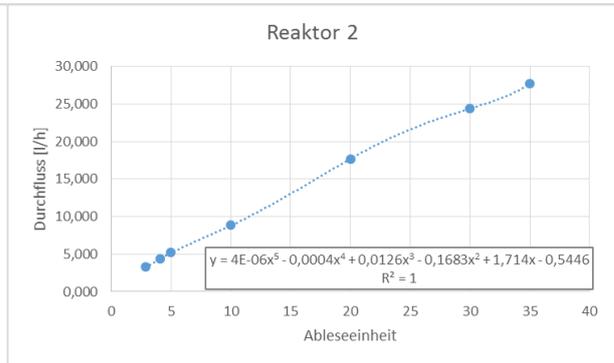
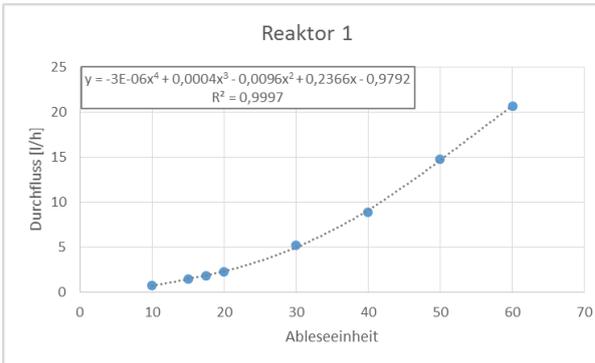


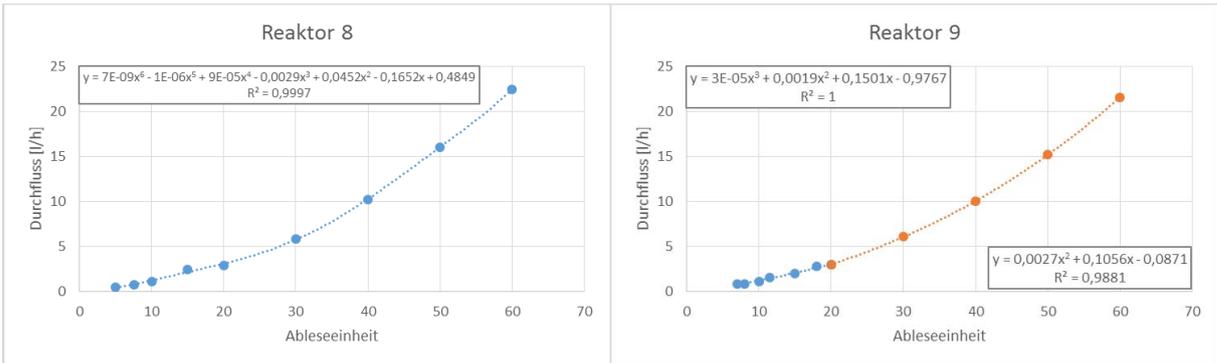
Durchflussregler – großer Volumenstrom:



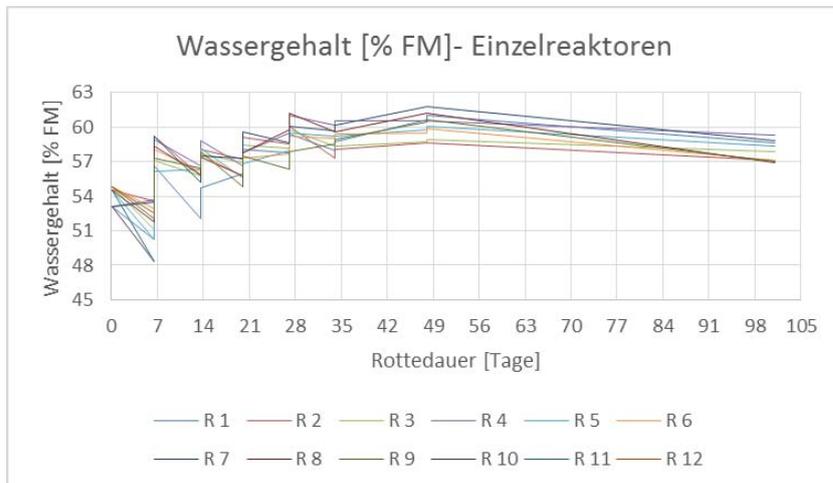
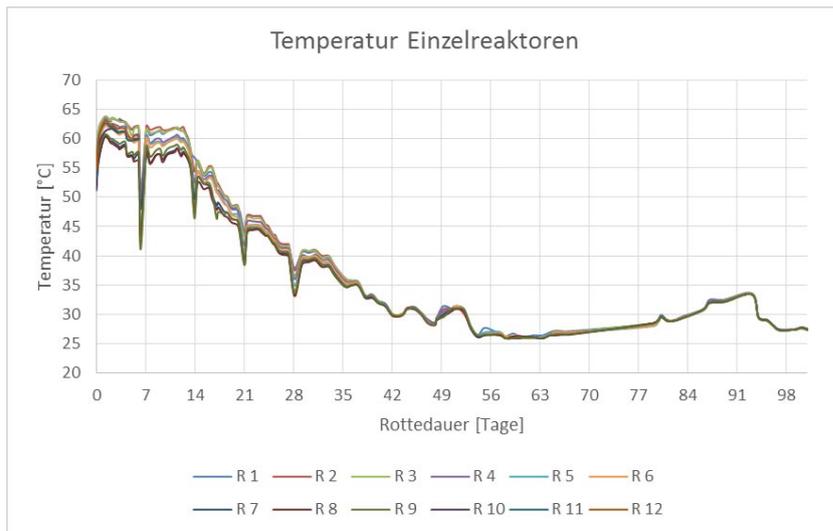


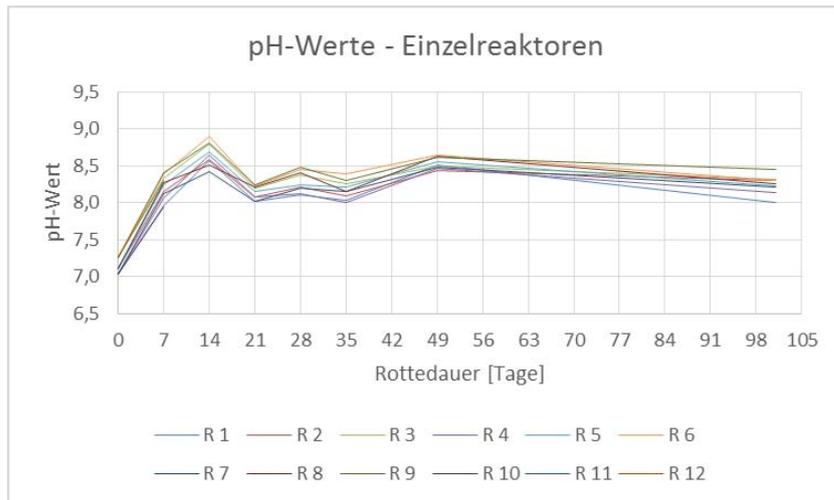
Durchflussregler – geringer Volumenstrom:



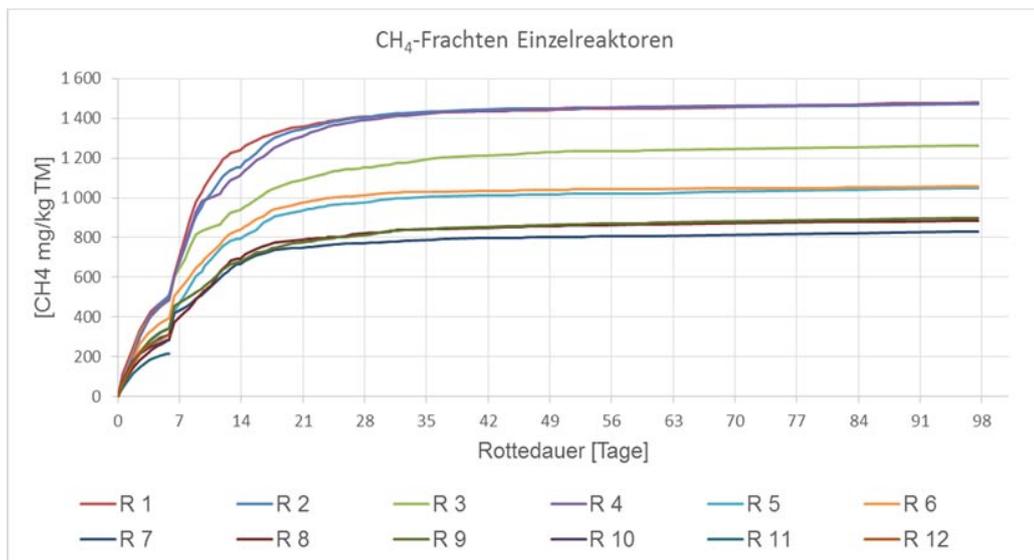
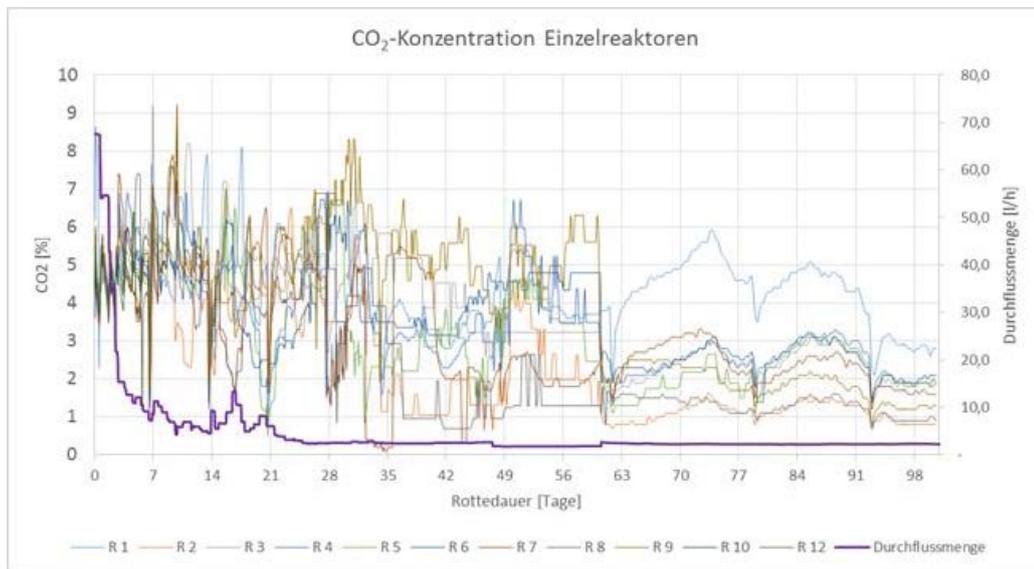


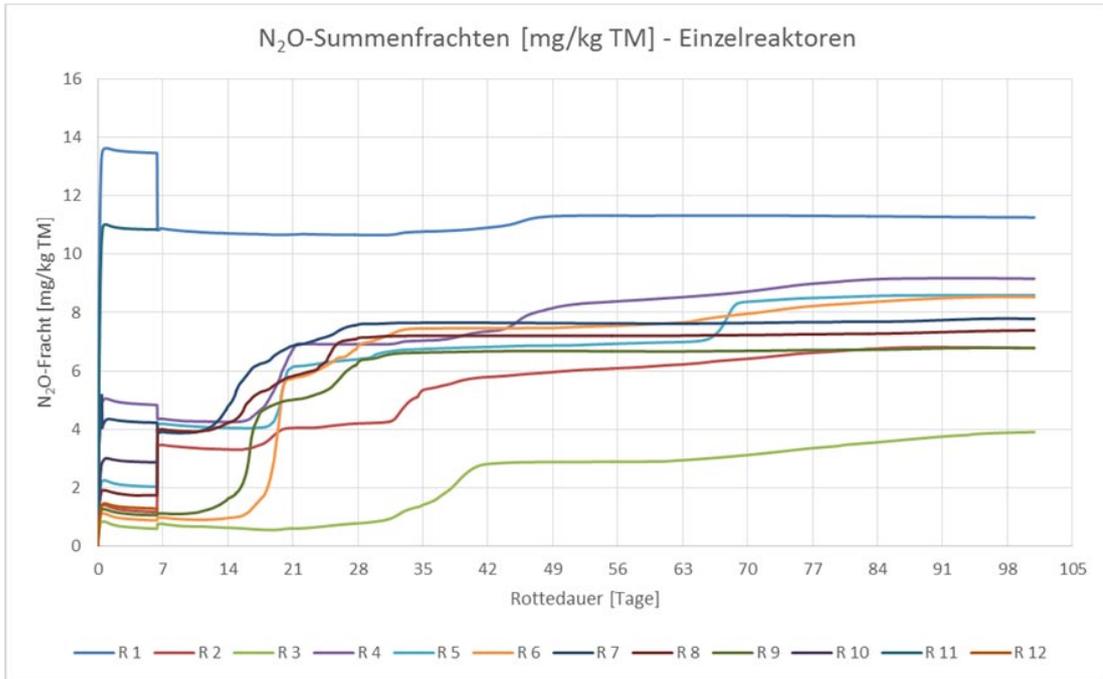
Rotteparameter:





Gasförmige Emissionen:





7. Abkürzungsverzeichnis

AT ₄	Atmungsaktivität über 4 Tage
CH ₄	Methan
C/N	Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
FID	Flammenionisationsdetektor
GV	Glühverlust
GWP	Global Warming Potential (Treibhausgaspotential)
H/C _{org}	Verhältnis von Wasserstoff zu organischem Kohlenstoff
HTT	Highest Treatment Temperature
KAK	Kationenaustauschkapazität
N _{Dumas}	Stickstoff bestimmt nach der Dumas-Methode
N ₂ O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
N ₂ O-N	Stickstoff in Form von Lachgas ausgetragen
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
NH ₄ ⁺ -N	Ammoniumstickstoff
OA-ICOS	Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy
O/C _{org}	Verhältnis von Sauerstoff zu organischem Kohlenstoff
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
TC	Total carbon
TIC	Total inorganic carbon
TM	Trockenmasse
TOC	Total organic carbon
TS	Trockensubstanz
V l/h	Volumenstrom in Liter pro Stunde
V l _n /h	Volumenstrom in Normliter pro Stunde
WG	Wassergehalt

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften und Produktionsparameter der eingesetzten Pflanzenkohlen (eigene Darstellung nach UKBRC, 2014a,b).	36
Tabelle 2: Mischungsverhältnisse der Varianten.	40
Tabelle 3: Einbaugewichte der Reaktoren.	40
Tabelle 4: Umsetztermine bezogen auf den Einbautag.	41
Tabelle 5: Rottegrade bezogen auf den Sauerstoffbedarf.	56
Tabelle 6: Entwicklung der TOC-, N_{Dumas} - und Glühverlustmittelwerte der Varianten über die Versuchsdauer.	60
Tabelle 7: Gemittelte Masse-, TOC- und N_{Dumas} -Verluste der Varianten bezogen auf die absoluten Ausgangswerte.	60
Tabelle 8: Gemittelte pH-Werte der Varianten über die Gesamtversuchsdauer.	62
Tabelle 9: Mittelwerte des CO_2 -Ausstoßes der Varianten bezogen auf die TM; CO_2 -C-Ausstoß bezogen auf den TOC_{Einbau} zu Versuchsbeginn.	65
Tabelle 10: Gemittelte CH_4 -Frachten der Varianten bezogen auf die TM und gemittelte CH_4 -C-Frachten bezogen auf den TOC-Einbau.	67
Tabelle 11: Gemittelte N_2O -Summenfrachten der Varianten über die Gesamtversuchsdauer inkl. Standardabweichung in %	71
Tabelle 12: N_2O -N-Emissionen bezogen auf N_{Dumas} -Einbau [mg/mg].	72
Tabelle 13: Kohlenstoffbilanz.	74

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre (IPCC, 2013).	8
Abbildung 2: Behandelte Abfallmengen in Kompostierungs- und mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen (Anderl et al., 2015a).....	9
Abbildung 3: Phasen der Kompostierung (Linzner et al., 2005).	11
Abbildung 4: Denitrifikationsschritte und –enzyme in Böden (Robertson und Paul, 2007).	20
Abbildung 5: Darstellung der dynamischen Molekülstruktur des Kohlenstoffanteils von Pflanzenkohle entlang des Inkohlungsgradienten und schematische Darstellung der Kohlephasen (Keiluweit et al., 2010).....	25
Abbildung 6: Chemisches Strukturmodell von Pflanzenkohle produziert bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) (Kleber et al., 2015).	26
Abbildung 7: Kohlenstoffstruktur von Pflanzenkohle in Abhängigkeit der maximalen Pyrolysetemperatur. (A): Amorphe Kohle, (B): Turbostratische Kohle und (C): Graphitische Kohle (Chia et al., 2015).....	27
Abbildung 8: Seitenansicht eines aromatischen Ringes. Der dunkle Streifen repräsentiert einen Benzol-Ring. Das π -System ober- und unterhalb der Ringebene führt zu einer Quadrupol-Anordnung mit je zwei Seiten negativer und positiver Polarität (Kleber et al., 2015).	28
Abbildung 9: Relative Verteilung aromatischer Komponenten in Ahorn-Pflanzenkohle. (C-O): C-Ring verbunden mit einer O-funktionellen Gruppe, (C-H): C-Ring verbunden mit H, (C-C): C-Ring umgeben von anderen C-Ringen (Kleber et al., 2015).	28
Abbildung 10: Van-Krevelen-Diagramm (Clingan, 2013).....	29
Abbildung 11: Durchschnittliche Reduktion der N_2O -Emissionen bezogen auf das H/C_{org} -Verhältnis (Cayuela et al., 2015).	33
Abbildung 12: Mögliche Oxidation von aromatischen Kohlenstoff durch N_2O (Van Zwieten et al., 2015 nach Avdeev et al., 2005).	34
Abbildung 13: Reaktorschema (eigene Darstellung nach Binner, 2012).	37
Abbildung 14: Versuchsschema (eigene Darstellung nach Zenzmaier, (2014, zit. bei Jählig, 2015)).	38
Abbildung 15: Aufbau der Lasermesszelle (Kraus et al., 2015).....	44
Abbildung 16: Gemittelter Temperaturverlauf der Varianten.	53
Abbildung 17: Aufstellungsebenen der Reaktoren.	54
Abbildung 18: Temperaturverlauf der gemittelten Werte der Aufstellungsebenen.....	55
Abbildung 19: AT_4 -Entwicklung über die Versuchsdauer. Variantenwerte: Tag 1; Einzelreaktoren: Tag 101.	55
Abbildung 20: Gemittelte Wassergehalte [% FM] der Varianten über die Versuchsdauer.	56
Abbildung 21: Gemittelte pH-Werte der Varianten über die Versuchsdauer.	57

Abbildung 22: Mittelwerte der Glühverluste der Varianten über die Versuchsdauer..	58
Abbildung 23: Mittelwerte der C/N-Verhältnisse und N_{Dumas} -Werte der Varianten über die Versuchsdauer.	59
Abbildung 24: NH_4^+ -N Mittelwerte der Eluatproben der Varianten.....	61
Abbildung 25: NH_4^+ -N-Mittelwerte der Kondensat- und Saurer Wäscher-Proben der Varianten über die Versuchsdauer.	62
Abbildung 26: Mittelwerte des NH_4^+ -N-Gehalts der Kondensat- und Sauren Wäscher-Proben bezogen auf die Aufstellungsebene.....	63
Abbildung 27: Gemittelter NH_4^+ -N-Austrag [%] und Temperaturdifferenz [%] der Ebene `Unten` bezogen auf die Ebene `Oben`; vertikale rote Linie: Umsetztermine; rot hinterlegter Bereich: N_2O -Emissionen.....	63
Abbildung 28: Gemittelter NH_4^+ -N-Austrag [%] und Temperaturdifferenz [%] der Ebene `Mitte` bezogen auf die Ebene `Oben`; vertikale rote Linie: Umsetztermine; rot hinterlegter Bereich: N_2O -Emissionen.....	64
Abbildung 29: Gemittelte CO_2 -Konzentration der Varianten und gemittelte Belüftungsmenge aller Reaktoren (blau hinterlegter Bereich: Verdünnung des Abgasstroms).	64
Abbildung 30: Mittelwerte der CH_4 -Frachten der Varianten über die Versuchsdauer.	66
Abbildung 31: Gemittelte N_2O -Summenfrachten der Varianten über die Versuchsdauer bezogen auf die Einbau-TM.	68
Abbildung 32: Mittelwerte der N_2O -Summenfrachten der Varianten der ersten zehn Versuchsstunden.	68
Abbildung 33: Sequentielle Abfolge der Akkumulation von Zwischenprodukten der Denitrifikation im Boden (Robertson und Groffmann, 2007).....	69
Abbildung 34: N_2O -Konzentrationen der Einzelreaktoren ohne Tag 1; horizontal – gleiche Variante, vertikal – gleiche Ebene, links – Ebene `Oben`, rechts – Ebene `Unten`; Orange Linie - Temperatur [°C].	70
Abbildung 35: N_2O -Summenfrachten [mg/kg TM] der Einzelreaktoren gruppiert nach Aufstellungsebene und Mittelwert der Varianten.	72
Abbildung 36: Gemittelte N_2O -N-Emissionen bezogen auf N_{Dumas} -Abbau.....	73
Abbildung 37: Gemittelter N_{Dumas} -Abbau der Varianten über die Gesamtversuchsdauer.	73
Abbildung 38: Vergleich der wichtigsten Rotteparameter zwischen den Varianten. Werte der Varianten 550 und 700 in % bezogen auf die Referenzvariante.....	75

10. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1: Erste Oxidationsstufe der autotrophen Nitrifikation	18
Gleichung 2: Zweiter Oxidationsschritt der autotrophen Nitrifikation	18
Gleichung 3: Dritter Oxidationsschritt der autotrophen Nitrifikation	18
Gleichung 4: Kalibration der Ablesekurve auf Kalibrationstemperatur und -druck der Durchflussregler	42
Gleichung 5: Umrechnung der Durchflussmengen auf die Kalibrationstemperatur ...	43
Gleichung 6: Umrechnung der kalibrierten Durchflussmengen in Normliter	43
Gleichung 7: Umrechnung der N ₂ O-Konzentrationen [ppm] in mg/Nm ³	45
Gleichung 8: Berechnung der N ₂ O-Frachten in mg/h	45
Gleichung 9: Umrechnung der CO-Konzentration [ppm] in mg/Nm ³	45
Gleichung 10: Berechnung der CO-Frachten in mg/h	45
Gleichung 11: Berechnung der tatsächlichen Konzentration bei Verdünnung des Abgasstroms	46
Gleichung 12: Umrechnung der CO ₂ -Konzentration [Vol.-%] in g/Nm ³	46
Gleichung 13: Berechnung der CO ₂ -Fracht [g/h].....	46
Gleichung 14: Umrechnung der CH ₄ -Konzentration [ppm] in mg/Nm ³	47
Gleichung 15: Berechnung der CH ₄ -Fracht in mg/h	47
Gleichung 16: Berechnung des Wassergehalts [% FM]	49
Gleichung 17: Berechnung des Glühverlustes [% TM].....	49
Gleichung 18: Berechnung des TOC-Anteils [% TM]	50
Gleichung 19: Berechnung des C/N-Verhältnisses	50
Gleichung 20: TOC-Abbau über die Gesamtversuchsdauer [kg].....	52
Gleichung 21: Berechnung des Kohlenstoffgehalts von CO ₂ [kg C]	52
Gleichung 22: Abweichung der CO ₂ -C-Fracht von TOC _{Abbau} [% TOC _{Abbau}]	52

11. Literaturverzeichnis

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., Wessolek, G., 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma* 202-203, S. 183-191.
- Amlinger, F.H., Müsken, U., Cuhls, J., Peyr, C., Clemens, S., 2005a. Stand der Technik der Kompostierung – Richtlinie. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien.
- Amlinger, F., Peyr, S., Hildebrandt, U., Müsken, J., Cuhls, C. 2005b. Stand der Technik der Kompostierung – Grundlagenstudie. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien.
- Anderl, M., Gössl, M., Kuschel, V., Haider, S., Heller, C., Lampert, C., Moosmann, L., Pazdernik, K., Perl, D., Poupa, S., Purzner, M., Schieder, W., Schneider, J., Schodl, B., Seuss, K., Stix, S., Stranner, G., Storch, A., Weiss, P., Wiesenberger, H., Winter, R., Zechmeister, A., Zethner, G., Delgado, J., Diernhofer, W., 2015a. Klimaschutzbericht 2015. Wien. Im Auftrag des Umweltbundesamts.
- Anderl, M., Haider, S., Lampert, C., Moosmann, L., Pazdernik, K., Pinterits, M., Poupa, S., Purzner, M., Schmid, C., Schmidt, G., Schodl, B., Stranner, G., Schwaiger, E., Schwarzl, B., Weiss, P., Wieser, M., Zechmeister, A., 2015. Austria's National Inventory Report 2015b. Wien. Im Auftrag des Umweltbundesamts.
- Avdeev, V. I., Ruzankin, S. F., Zhidomirov, G. M., 2005. Molecular mechanisms of direct alkene oxidation with nitrous oxide: DFT Analysis. *Kinetics and Catalysis* 46, S. 177-188.
- Bai, X., Johnston, P., Brown, R. C., 2013. An experimental study of the competing processes of evaporation and polymerization of levoglucosan in cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99, S. 130-136.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution* 158, S. 2282-2287.
- Beffa, T., Blanc, M., Lott-Fischer, J., Lyon, P.-F., Marilley, L., Aragno, M., 1995. Composting: a microbiological process. In: *Recovery, Recycling and Reintegration*. EMPA Dübendorf, S. 139-144.
- Binner, E., 2012. Reaktor mit eingebautem Rottegut in der Klimakammer und schematische Darstellung eines Exsikkators. Vorlesung: Global Waste Management 2 – Fundamentals.
- Binner, E., 2013. Analysenmethoden am ABF-BOKU. Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Abfallwirtschaft.
- Binner, E., Grassinger, D., Humer, M., 2002. Composting conditions preventing the development of odorous compounds. In: *Microbiology of Composting*. Springer, Berlin, Heidelberg, S. 551-560.
- Binner, E., Lechner, P., Smidt, E., 2004. Biologische Behandlung. In: *Kommunale Abfallentsorgung*. Facultas Verlag, Wien, S. 137-194.
- Blume, H., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B., 2010. Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

- BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft, 2001. Kompostverordnung, Wien.
- BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft, 2005. Stand der Technik der Kompostierung. Richtlinie des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Boateng, A. A., Garcia-Perez, M., Mašek, O., Brown, R., Del Campo, B., 2015. Biochar production technology. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 63-88.
- Borchard, N., Spokas, K., Prost, K., Siemens, J., 2014. Greenhouse gas production in mixtures of soil with composted and noncomposted biochars is governed by char-associated organic compounds. *Journal of Environmental Quality* 43, S. 971-979.
- Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T., Antal, M. J., 2007. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial Engineering Chemistry Research* 46, S. 5954-5967.
- Brewer, C. 2012. Biochar characterization and engineering. Doktorarbeit an der Iowa State University Iowa, Iowa.
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., Brown, R. C., 2009. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 28, S. 386-396.
- Bridgewater, A. V., Meier, D., Radlein, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30, S. 1479-1493.
- Brown, R. A., Kerche, A. K., Nguyen, T. H., Nagle, D. C., Ball, W. P. 2006. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry* 37, S. 321-333.
- Cao, X. Y., Pignatello, J. J., Li, Y., Lattao, C., Chappell, M. A., Chen, N., Miller, L. F., Mao, J. D., 2012. Characterization of wood chars produced at different temperatures using advanced solid-state C-13 NMR spectroscopic techniques. *Energy and Fuels* 26, S. 5983-5991.
- Cayuela, M. L., Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Hanley, K., Enders, A., Lehmann, J., 2013. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N₂O emissions? *Scientific Reports* 3, article number 1732.
- Cayuela, M. L., Jeffery, S., Van Zwieten, L., 2015. The molar H:C_{org} ratio of biochar is a key factor in mitigating N₂O emissions from soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 202, S. 51-59.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T. F., 2004. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 83, S. 2139-2150.
- Chen, Y. X., Huang, Z. D., Han, Z. Y., Huang, Z., Hu, B., Shi, D. Z., Wu, W. Z., 2010. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting. *Chemosphere* 78, S. 1177-1181.
- Chia, C. H., Downie, A., Munroe, P., 2015. Characteristics of biochar: physical and structural properties. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 89-110.
- Clingan, W., 2013. Process for production of fuels and chemicals from biomass feedstocks. Patent, <http://www.google.com/patents/US20130232856> (Zugriff am 20.01.2016).

- Clough, T. J., Bertram, J. E., Ray, J. L., Condon, L. M., O'Callaghan, M., Sherlock, R. R., Wells, N. S., 2010. Unweathered wood biochar impact on nitrous oxide emissions from a bovine-urine-amended pasture soil. *Soil Science Society of America Journal* 74, S. 852-860.
- Cole, D. P., Smith, E. A., Lee, Y. J., 2012. High-resolution mass spectrometric characterization of molecules on biochar from pyrolysis and gasification of switchgrass. *Energy Fuels* 26, S. 3803-3809.
- Cornelissen, G., Rutherford, D. W., Arp, H. P. H., Dörsch, P., Kelly, C. N., Rostad, C. E., 2013. Sorption of Pure N₂O to Biochars and Other Organic and Inorganic Materials under Anhydrous Conditions. *Environmental Science and Technology*, es400676q.
- Creamer, A. E., Gao, B., Zhang, M., 2014. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. *Chemical Engineering Journal* 249, S. 174-179.
- Dempster, D. N., Jones, D. L., Murphy, D. V., 2012. Organic nitrogen mineralization in two contrasting agro-ecosystems is unchanged by biochar addition. *Soil Biology and Biochemistry* 48, S. 47-50.
- Dhakal, P., Matocha, C. J., Huggins, F. E., Vandiviere, M., 2014. Nitrite reactivity with magnetite. *Environmental Science and Technology* 47, S. 6206-6213.
- Diaz, L. F., De Bertoldi, M., Bidlingmaier, W., 2007. *Compost science and technology*. 1. Auflage, Elsevier, Oxford.
- European Biochar Foundation – EBC, 2012. European Biochar Certificate. Richtlinien für die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.european-biochar.org/en/download>. Version 7.1 (Zugriff am 22.12.2015).
- Finstein, M.S., Miller, F.C., Storm, P.F., 1986. Waste Treatment. Composting as a controlled system. In: *Biotechnology 8: Microbial Degradation*. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 363-398.
- Fischer, K., 2010. Biologische Verfahren. In: *Einführung in die Abfallwirtschaft*, 4. Auflage, Vieweg-Teubner Verlag, Wiesbaden, S. 185-293.
- Fischer, D., Glaser, B., 2012. Synergisms between compost and biochar for sustainable soil amelioration. *Management of Organic Waste* 10, S. 167-198.
- Fornes, F., Belda, R. M., Lidón, A., 2015. Analysis of two biochars and one hydrochar from different feedstock: focus set on environmental, nutritional and horticultural considerations. *Journal of Cleaner Production* 86, S. 40-48.
- Freibauer, A., Kaltschmitt, M., 2003. Controls and models for estimating direct nitrous oxide emissions from temperate and sub-boreal agricultural mineral soils in Europe. *Biogeochemistry* 63, S. 93-115.
- Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., Sutton, M. A., 2008. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science* 320, S. 889-892.
- Grassinger, D., 1998. Einfluss von Temperatur und Sauerstoffgehalt auf die Humifizierung und die Mineralisierung bei der Verrottung von Bioabfall, Wien.
- Grünekle, M., 2011. Biologische Prozesse. In: *Biotechnologie der Abfallwirtschaft*, 4. Auflage, Weimar.
- Gudladt, U., 2001. Emissionsminderungspotentiale prozessintegrierter Maßnahmen bei der Kompostierung von Bioabfall. Dissertation, Kiel.
- Guo, J., Lua, A. C., 1998. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 46, S. 113-125.

- Harter, J., Krause, H.-M., Schuettler, S., Ruser, R., Fromme, M., Scholten, T., Kappler, A., Behrens, S., 2013. Linking N₂O emissions from biochar-amended soil to the structure and function of the N-cycling microbial community. *The ISME Journal* 8, S. 660-674.
- Hellebrand, H. J., s. a. Kohlenmonoxidemissionen beim Kompostieren. Institut für Agrartechnik Bornim, Potsdam.
- Holweg, C., 2011. Effiziente und ökologische Nutzung von Biokohle aus verschiedengradig carbonisierter Restbiomasse zur Bodenverbesserung in der Landwirtschaft 2010-2013. Präsentation am 3. Treffen der SAG – nachwachsende Rohstoffe am 16.6.2011, Leipzig.
- Hua, L., Wu, W., Liu, Y., McBride, M. B., Chen, Y., 2009. Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment. *Environmental Science and Pollution Research* 16, S. 1-9.
- Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC, 2013. The Physical Science Basis. In: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge – New York, S. 1535.
- Ippolito, J. A., Spokas, K. A., Novak, J. M., Lentz, R. D., Cantrell, K. B., 2015. Biochar elemental composition and factors influencing nutrient retention. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 139-164.
- Jährig, B., 2015. Emissionsmonitoring von N₂O bei der Kompostierung unter besonderer Berücksichtigung der Parameter Belüftung und pH-Wert. Masterarbeit, Wien.
- Joseph, S. D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C. H., Hook, H., Van Zwielen, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B. P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R. J., Amonette, J. E., 2010. An investigation into the reactions of biochar in soils. *Australian Journal of Soil Research* 48, S. 501-515.
- Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H., 2009. Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin.
- Karcher, R., Jakubke, H., 2001. Lexikon der Chemie, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Wiesbaden.
- Keiluweit, M., Kleber, M., 2009. Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic π -systems. *Environmental Science and Technology* 43, S. 3421-3429.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., Kleber, M., 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology* 44, S. 1247-1253.
- Khan, N., Clark, I., Sánchez-Monedero, M. A., Shea, S., Meier, S., Bolan, N., 2014. Maturity indices in co-composting of chicken manure and sawdust with biochar. *Bioresource Technology* 168, S. 245-251.
- Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., Barnes, R. T., 2012. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy* 41, S. 34-43.
- Kleber, M., Hockaday, W., Nico, P. S., 2015. Characteristics of biochar: macro-molecular properties. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 111-138.
- Klüpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M., Sander, M., 2014. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology* 48: S. 5601-5611.
- Knicker, H., Skjemstad, J. O., 2000. Nature of organic carbon and nitrogen in physically protected organic matter of some Australian soils as revealed by

- solid-state ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy. *Australian Journal of Soil Resources* 38, S. 113-127.
- Körner, I., 2009. Stickstoffhaushalt bei der Kompostierung: Bilanzen, Gehalte, Umsetzungs- und Austragsprozesse. Verlag Abfall aktuell, Stuttgart.
- Kraus, G. F., Jährig, B., Binner, E., Huber-Humer, M., 2015. Einfluss unterschiedlicher Rotteparameter auf die N_2O -Freisetzung während der Bioabfallkompostierung – erste Erkenntnisse aus Laborversuchen mit kontinuierlicher Lachgasmessung. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* 11-12/15, S. 1-8.
- Krogmann, U., 1994. Kompostierung: Grundlagen zur Einsammlung und Behandlung von Bioabfällen unterschiedlicher Zusammensetzung. *Economia Verlag*, Bonn.
- Laine, J., Yunes, S., 1992. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. *Carbon* 30, 601-604.
- Lehmann, J., Rillig, M., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – a review. *Soil Biology and Biochemistry* 43, S. 1812-1836.
- Lehmann, J. und Joseph, S., 2015. Biochar for environmental management: an introduction. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 1-14.
- Li, Y. C., Yu, S., Strong, J., Wang, H. L., 2012. Are the biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, sulfur and phosphorus driven by the “FeIII-FeII redox wheel” in dynamic redox environments? *Journal of Soils and Sediments* 12, S. 683-693.
- Libra, A., Kyoung, R., Kammann, C., Funke, A., Berge, N., Neubauer, Y., Titrici, M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. und Emmerich, K., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, S. 89-124.
- Linzner, R., Mostbauer, P., Binner, E., Smidt, E., 2005. Klimarelevanz der Kompostierung unter Berücksichtigung der Verfahrenstechnik und Kompostanwendung (KliKo). Wien. Endbericht im Auftrag der MA 48.
- Lua, A. C., Yang, T., Guo, J., 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, S. 279-287.
- Malghani, S., Gleixner, G. und Trumbore, S., 2013. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biology & Biochemistry* 62, S. 137-146.
- Mathur, S. P., Owen, G., Dinel, H., Schnitzer, M., 1993. Determination of compost biomaturity I. Literature review. *Biological Agriculture and Horticulture* 10, S. 65-85.
- Manya, J., 2012. Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environmental Science and Technology* 46, S. 7939-7954.
- Martin, S. M., Kookana, R. S., Van Zwieten, L., Krull, E., 2012. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of Hazardous Materials* 231-232, S. 70-78.
- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Ahmedna, M., Rehrh, D., Watts, D. W., Busscher, W. J., Schomberg, H., 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science* 3, S. 195-206.
- Pignatello, J. J., Uchimiya, M., Abiven, S., Schmidt, M. W. I., 2015. Evolution of biochar properties in soil. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 195-234.

- Prommer, J., Wanek, W., Hofhansl, F., Trojan, C., Offre, P., Urich, T., Schleper, C., Sassmann, S., Kitzler, B., Soja, G., Hood-Nowotny, R. C., 2014. Biochar decelerates soil organic nitrogen cycling but stimulates soil nitrification in a temperate arable field trial. *PLoS ONE* 9, e86388.
- Prost, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Séquaris, J. M., Möller, A., Amelung, W., 2013. Biochar affected by composting with farmyard manure. *Journal of Environmental Quality* 42, S. 164-172.
- Quin, P. R., Cowie, A. L., Flavel, R. J., Macdonald, L. M., Morris, S. G., Singh, B. P., Young, I. M., Van Zwieten, L., 2014. Oil mallee biochar improves soil structural properties – a study with x-ray micro-CT. *Agriculture Ecosystems Environment* 191, S. 142-149.
- Ramke, H., Blöhse, D., 2010. Analytik von Biokohle aus Hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse. Beitrag zur Fachtagung Feststoffuntersuchung 2010, Essen.
- Reibe, K., 2015. Wirkungen von Biokohlen im System Boden-Pflanze. Untersuchungen auf sandigen Standorten. Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin.
- Robertson, G. P., Groffmann, P. M., 2007. Nitrogen Transformations. In: *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*. 3. Auflage, Elsevier, Oxford.
- Singh, B. P., Hatton, B. J., Singh, B., Cowie, A. L., Kathuria, A., 2010. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of Environmental Quality* 39, S. 1224-1235.
- Singh, B. P., Cowie, A. L., Smernik, R. J., 2012. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environmental Science and Technology* 46, S. 11770-11778.
- Singh, B. P., Cowie, A. L., 2014. Long-term influence of biochar on native organic carbon mineralisation in a low-carbon clayey soil. *Scientific Reports* 4, article number 3687.
- Sohi, S., Lopez, E., Krull, E., Bol, R., 2009. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report* 05/09, S. 64.
- Sonoki, T., Furukawa, T., Jindo, K., Suto, K., Aoyama, M., Sánchez-Monedero, M. A., 2013. Influence of biochar addition on methane metabolism during thermophilic phase in composting. *Journal of Basic Microbiology* 53, S. 617-621.
- Spokas, K. A., 2012. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. *Global Change Biology – Bioenergy* 5, S. 165-176.
- Spokas, K. A., 2013. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. *Global Change Biology – Bioenergy* 5, S. 165-176.
- Spokas, K., Cantrell, K., Novak, J., Archer, D., Ippolito, J., Collins, H., Boateng, A., Lima, I., Lamb, M. C., McAloon, J., Lentz, R., Nichols, K., 2011a. Biochar: A Synthesis of its Agronomic Impact beyond Carbon Sequestration. *Journal of Environmental Quality* 41, S. 973-989.
- Spokas, K. A., Novak, J. M., Stewart, C. E., Cantrell, K. B., Uchimiya, M., Dusaire, M. G., Ro, K. S., 2011b. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere* 85, S. 869-882.
- Spokas, K. A., Cantrell, K. B., Novak, J. M., Archer, D. W., Ippolito, J. A., Collins, H. P., Boateng, A. A., Lima, I. M., Lamb, M. C., McAloon, A. J., 2012. Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. *Journal of Environmental Quality* 41, S. 973-989.
- Steiner, C., Melear, N., Harris, K., Das, K. C., 2011. Biochar as bulking agent for poultry litter composting. *Carbon Management* 2, S. 227-230.

- Steiner, C., Sánchez-Monedero, M. A., Kamman, C., 2015. Biochar as an additive to compost and growing media. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 717-736.
- Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T., Sherlock, R., Condon, L., 2012. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant and Soil* 350, S. 57-69.
- Theeba, M., Bachmann, R. T., Illani, Z. I., Zulkefli, M., Husni, M. H. A., Samsuri, A. W., 2012. Characterization of local mill rice husk charcoal and its effect on compost properties. *Malaysian Journal of Soil Science* 16: 89-102.
- Thies, J. E., Rillig, M. C., Graber, E. R., 2015. Biochar effects on the abundance, activity and diversity of the soil biota. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 327-390.
- UKBRC – UK Biochar Research Centre, 2014a. MSP 550 – Standard Biochar Specification Sheet. http://www.charchive.org/record.php?record_id=97 (Zugriff am 20.01.2016).
- UKBRC – UK Biochar Research Centre, 2014b. MSP 700 – Standard Biochar Specification Sheet. http://www.charchive.org/record.php?record_id=96 (Zugriff am 20.01.2016).
- Vandecasteele, B., Mondini, C., D'Hose, T., Russo, S., Sinicco, T., Quero-Alba, A., 2013. Effect of biochar amendment during composting and compost storage on greenhouse gas emissions, N losses and P availability. 15th RAMIAN International Conference, Network on Recycling of Agricultural Municipal and Industrial Residues in Agriculture, Versailles.
- Vandecasteele, B., Sinicco, T., D'Hose, T., Vanden Nest, T., Mondini, C., 2016. Biochar amendment before or after composting affects compost quality and N losses, but not P plant uptake. *Journal of Environmental Management* 168, S. 200-209.
- Van Zwieten, L., Singh, B. P., Joseph, S., Kimber, S., Cowie, A., Chan, K. Y., 2009. Biochar and emissions of non-CO₂ greenhouse gases from soil. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Earthscan, London, S. 227-249.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Downie, A. E., Berger, E., Rust, J., Scheer, C., 2010. Influence of biochars on flux of N₂O and CO₂ from Ferrosol. *Australian Journal of Soil Research* 48, S. 555-568.
- Van Zwieten, L., Singh, B. P., Kimber, S. W. L., Murphy, D. V., MacDonald, L., Rust, J., Morris, S., 2014. An incubation study investigating mechanisms that impact N₂O flux from soil following biochar application. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 191, S. 53-62.
- Van Zwieten, L., Kamman, C., Cayuela, M. L., Singh, B. P., Joseph, S., Kimber, S., Donne, S., Clough, T., Spokas, K. A., 2015. Biochar effects on nitrous oxide and methane emissions from soil. In: *Biochar for Environmental Management*, 1. Auflage, Routledge, Abingdon, S. 489-520.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A., Van der Velde, M., 2010. *Biochar Application to Soils - A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, S. 149.
- Wagner, A., Illmer, P., 2004. Kompostierung – neue Betrachtung einer alten Technik. *Berichte des naturwissenschaftlichen-medizinischen Vereins Innsbruck* 91, S. 293-321.
- Wang, C., Lu, H., Dong, D., Deng, H., Strong, P.J., Wang, H., Wu, W., 2013. Insight into the effects of biochar on manure composting: evidence supporting the relationship between N₂O emissions and denitrifying community. *Environmental Science and Technology* 47, S. 7341-7349.

- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, S. 1781-1788.
- Yao, F. X., Arbestain, M. C., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-Agulló, J. A., Macías, F., 2010. Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere* 80, S. 724-732.
- Yoshizawa, S., Tanaka, S., Ohata, M., Mineki, S., Goto, S., Fujioka, K., Kokubun, T., 2005. Composting of food garbage and livestock waste containing biomass charcoal. *International Conference and Natural Resource and Environmental Management*, Kuching, Sarawak.
- Yoshizawa, S., Tanaka, S., Ohata, M., 2007. Estimation of microbial community structure during composting rice bran with charcoal. *Proceedings of Carbon 2007*.
- Zimmermann, A. R., Gao, B., Ahn, M-Y., 2011. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry* 43, S. 1169-1179,