



Institut für
Bodenkunde

Gefördert durch den
Innovationsfonds
Klima- und Wasserschutz

badenova
Energie. Tag für Tag

Projekt 2013-05

Gülleanwendung auf Grünland: Einfluss von Pflanzenkohlen auf Stickstoffverluste und Gerüche

Abschlussbericht



Ansprechpartner:

Dr. Carola Holweg (Nachhaltigkeits-Projekte)

Dr. Helmer Schack-Kirchner (Bodenökologie,
Universität Freiburg)

Erstellungsdatum: 22. Mai 2015

Projektbeteiligte:

Bodenökologie: Messung von Stoffflüssen in Güllelager und auf Grünland, Einplanung Versuchsfläche. Masterarbeit Hannes Warlo, Bachelorarbeit Jan Ruf, Einführung Gasanalysator Dr. Martin Maier; Betreuung: Dr. Helmer Schack-Kirchner

Universität Freiburg, Professur für Bodenökologie, Prof. Dr. Friederike Lang
Bertholdstraße 17, 79085 Freiburg

J. Andris: Bereitstellung und Betreuung von Flächen und Güllelager am Mathislehof, Bereitstellung von Kohle aus eigenem Holzvergaser-BHKW

Dr. C. Holweg: Allgemeine Projektleitung und Organisation

Geruchstest, Ökotox- und Umweltverträglichkeitstests, Beauftragung von Schadstoffuntersuchungen und Kohle/Gülle-Analysen; Bereitstellung von Kohle aus mobiler Verkohlung von Weinstockrodungsholz

Dr. Carola Holweg, Nachhaltigkeits-Projekte, Alte Str. 13, 79249 Merzhausen

Untersuchungen in Fremdlabors:

- Schwermetalle/PAK, Inhaltsstoffe Kohlen: EUROFINS Umwelt Ost GmbH, Freiberg
- Dioxin: Oekometric GmbH, Bayreuth
- N-Gehaltanalysen Gülle: Laboratorium Lacher, Ehrenkirchen

Danksagung

Besonderen Dank an badenova Innovationsfonds für den Zuschuss der Hälfte der Projektkosten und die exzellente Betreuung durch Anke Held, Richard Tuth und andere.

Familie Josef Andris (Mathislehof) herzlichen Dank für die motivierte und verlässliche Mitarbeit.

Dank auch an Erich Leitner für den Austausch und die freundliche Unterstützung bezüglich Geruchskomponenten bei Gülle (Prof. Dr. E. Leitner, Lebensmittelchemie und Humansensorik TU Graz).

Einigen "Nasen" am Institut für Bodenökologie und in der eigenen Nachbarschaft vielen Dank für die Bereitschaft, sich für einen Geruchstest zur Verfügung zu stellen.

Nicht zu vergessen ein Dankeschön an Bernd Sauter in Au für eine kurzfristige Güllegabe sowie den informellen Austausch zum Thema Rinderhaltung und Gülleverwendung in urbaner Nähe.

Projekterkenntnisse

Auf einem Betrieb mit Rinderhaltung im südlichen Schwarzwald wurde die Wirkung von Pflanzenkohlen als Güllezusatzmittel untersucht. Gefragt waren Veränderungen bezüglich nährstoff- oder klimawirksamer Stickstoffverbindungen sowie die Wirkung auf Geruchsstoffe und die Umwelt.

Die Ergebnisse waren hauptsächlich folgende:

- Ein leicht erhöhter Ammoniumgehalt unter Kohlemitverwendung im Güllelager belegt die hohe Adsorptionsfähigkeit für die leicht lösliche, mobile Stickstoffform.
- Messbare Unterschiede in der Ausgasung von Ammoniak oder Lachgas gab es dennoch nicht. Auch nach Gülleausbringung auf Grünland war die N-Freisetzung gleich, ob gasförmig oder flüssig, hier einschließlich Nitrat und Ammonium. Sehr geringe Kohlemengen im ersten Anwendungsjahr könnten die Ursache fehlender Unterschiede sein.
- Im Geruchstest zeigten die Kohlen allerdings deutliche Effekte. Wie sich aufgrund einer Befragung mit Blindgeruchsproben zeigte, können acht Gramm Kohle pro Liter Gülle ausreichend sein, um eine Geruchsminderung um 40 Prozent zu erzeugen.
- Die Kohlen erwiesen sich in diversen Biotests gut verträglich für die Umwelt und Lebenswelt des Bodens. Für Regenwürmer wirkte Gülle sogar anziehender, wenn diese mit Kohle behandelt worden war.
- Für die beiden verwendeten Pflanzenkohlen wurden Unterschiede in ihrer Wirkungsstärke festgestellt. Inwiefern diese jedoch bestimmt werden von Parametern der Herstellungsweise oder Biomassequelle ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht ersichtlich.

Für Landwirte mit Tierhaltung und Güllendüngung kann die Geruchsminderung durch Kohle zu einer besseren gesellschaftlichen Akzeptanz bei der Gesellschaft führen. Ob auch eine bessere Düngereffizienz nach Kohlezusätzen erwartet werden kann, ist unklar und möglicherweise erst nach mehreren Anwendungsjahren feststellbar.

(Eine ausführliche Zusammenfassung und Projekterkenntnisse in Englisch befinden sich am Berichtsende).

Quellenangabe der vorliegenden Arbeit:

Warlo H., Ruf J., Schack-Kirchner H., Holweg C. (2015) Gülleanwendung auf Grünland: Einfluss von Pflanzenkohlen auf Stickstoffverluste und Gerüche. Abschlussbericht des Projekts 2013-05 zu 50 % gefördert von badenova Innovationsfonds

Inhalt

1 Hintergründe und Motivation zur Studie „Pflanzenkohle als Güllezusatz“

2 Einführung Stickstoff aus Wirtschaftsdüngern

3 Rahmenbedingungen der Studie und Ausgangsmaterialien

4 Ergebnisteil

4.1 Inhaltsstoffe der Kohlen: Verträglichkeit und olfaktorische Wirkung auf Gülle

4.1.1 Daten zu Kohlen und deren Herstellung

4.1.2 Test der Kohlen auf Schadstoffe

4.1.3 Umweltverträglichkeitstests mit Kohle-Güllegemischen

4.1.3.1 Regenwurmvermeidungstest nach DIN ISO 17512

4.1.3.2 Pflanzenwachstumstest nach BGK

4.2 Analysen des Güllelagers auf Stickstoffverbindungen (NH₄, NO₃ und Gesamt-N)

4.3 Geruchstests

4.4 Messungen gasförmiger Emissionen aus dem Güllelager: CO₂, N₂O, CH₄, NH₃

4.4.1 Lachgas (N₂O)

4.4.2 Ammoniak (NH₃)

4.5 Messungen gasförmiger Emissionen nach der Ausbringung: CO₂, N₂O, CH₄, NH₃

4.5.1 Lachgas (N₂O)

4.5.2 Ammoniak (NH₃)

4.6 Messung von Mineralstickstoffgehalten (NH₄⁺ und NH₃⁻) im Boden

5 Diskussion

5.1 Gasförmige N-Emissionen und Verluste in gelöster Form

5.1.1 Gasförmige N-Emissionen

5.1.1.1 Lachgas (N₂O)

5.1.1.2 Ammoniak (NH₃)

5.1.2 N-Verluste in gelöster Form

5.2 Ausgangsstoff Kohle und Kohleinhaltstoffe

5.3 Wirtschaftlichkeit

6 Zusammenfassung und Ausblick

Literaturliste, Bildtafeln

1 Hintergründe und Motivation zur Studie „Pflanzenkohle als Güllezusatz“

Stickstoffverluste auf landwirtschaftlichen Flächen stellen ein zunehmendes Problem dar. Stickstoff (N) aus organischen und mineralischen Düngern geht in der Landwirtschaft oft in Form von Ammoniak (NH_3), Nitrat (NO_3), Lachgas (N_2O) oder als Stichoxydverbindungen (NO_x) verloren. Die Quellen von N-Emissionen sind Stallhaltung, Lagerung und die Ausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen. Bei den Verbindungen handelt es sich zum Teil um stark klimawirksame Gase. So ist Lachgas um knapp 300-mal schädlicher als CO_2 .

Beim Einsatz von Flüssiggülle auf Acker- und Grünland sind die gasförmigen Verluste besonders hoch. Beispielsweise verteilen sich NH_3 -Verluste bei Rindergülle zu 25 % auf Stall, zu 19 % auf Lagerung und zu 49 % auf Ausbringung [Ref. 1]. Häufig gehen mit den gasförmigen Verlusten auch Geruchsbelästigungen einher.

Ein Mechanismus zur Minimierung solcher Emissionen könnte die Verwendung von Holzkohle sein. Holzkohlen (allgemeiner: Pflanzenkohlen, Biokohlen; engl. biochar) zeichnen sich physikalisch-chemisch durch hohe Adsorptionskraft, Porosität und dadurch eine große Oberfläche aus. Diese steht in starker Wechselwirkung mit anderen Oberflächen und Verbindungen. Wenn Holzkohlen über ihre poröse Oberflächenstruktur mikrobielle Prozesse beeinflussen können, sind veränderte Güllezersetzungs- und damit Gasbildungsprozesse zu erwarten.

Aus der „Terra preta“-Forschung wurden Ergebnisse bekannt, nach denen Böden nach der Stickstoff-Düngung unter Anwesenheit von Pflanzenkohlen niedrigere Stickstoff-Emissionen wie zum Beispiel Lachgas aufweisen [Ref. 2 – 4]. Andere Studien wiederum konnten keine Unterschiede feststellen [Ref. 5] beziehungsweise höhere Lachgaswerte [Ref. 6].

Manche Verbindungen wie Ammonium werden durch Adsorption an die Kohle gebunden, was beispielsweise mit Hilfe von Aktivkohle in der Wasseraufbereitung genutzt wird [Ref. 7]. Ob und wieviel Ammonium durch Kohleadditive in Gülle gebunden wird, ist die Frage.

Kohlen sind auch als geruchsbindende Stoffe bekannt. Laut ersten Praxisversuchen in der Landwirtschaft bewirkte eine Güllebehandlung mit effektiven Mikroorganismen (EM) zusammen mit Pflanzenkohle merkliche Geruchsminderungen [Ref. 8].

Um den möglichen Einfluss purer Pflanzenkohlen auf derlei Emissionen praxisnah zu untersuchen, wurde sie mit zwei unterschiedlichen Pflanzenkohlen hoher und niedriger Konzentration behandelt. Das Interesse des landwirtschaftlichen Betriebs lag darin, Stickstoffverluste zu vermeiden und den Boden unter Grünland nachhaltig zu verbessern. Können Stickstoffverluste im nennenswerten Umfang durch den Zusatz von Pflanzenkohle minimiert und die Stickstoffeffizienz des Wirtschaftsdüngers verbessert werden, könnte die neue Technik einen wirtschaftlichen Vorteil für landwirtschaftliche Betriebe bedeuten. Zudem wäre ein positiver Beitrag hinsichtlich der Vorsorge für den Wasser- und Klimaschutz gegeben. Wenn zudem die adsorptiven Eigenschaften von Kohlen zu Geruchsminderungen führen, kann dies zu einer besseren gesellschaftlichen Akzeptanz der Bevölkerung für die Verwendung von Wirtschaftsdüngern auf landwirtschaftlichen Flächen verhelfen.

2 Einführung Stickstoff aus Wirtschaftsdüngern

Beim Einsatz von Wirtschaftsdüngern wie Rindergülle müssen insbesondere die N-Gehalte beachtet werden. In Abhängigkeit vom Gehalt düngerwirksamer N-Verbindungen wird für manche Kulturen beispielsweise mit zusätzlichem N „aufgedüngt“. Der Stickstoff (N) in der Rindergülle liegt als Ammonium und als organisch gebundener Stickstoff sowie als Nitrat vor. Für Pflanzen sind Ammonium und Nitrat direkt verfügbar und werden leicht über die Wurzeln aufgenommen.

Ammonium wird in Abhängigkeit von den Bodentemperaturen schnell in die verfügbare und mobile Nitratform umgewandelt. Ammonium wird ebenfalls sehr leicht über die Wurzeln aufgenommen, muss aber von diesen „erwachsen“ werden, da es von anderen Bestandteilen, vor allem von der Organik gebunden wird [Abschnitt nach Effizient Düngen, Ref. 9].

Andere N-Verbindungen aus der Gülle werden durch die Aktivität der Bodenmikroben erschlossen und weiter umgewandelt, beispielsweise in pflanzenverfügbare oder flüchtige N-Verbindungen (wie zum Beispiel Lachgas). Der Ammonium-Anteil entspricht bei Rindergülle etwa 50 %, bei Schweinegülle etwa 70 % des Gesamt-N [Ref. 10]. Der Umwandlungsprozess in die mobile Nitratform (Nitrifizierung genannt) ist abhängig von den Bodentemperaturen und verläuft bei tiefen Temperaturen sehr langsam.

Tabelle 1. Durchschnittliche Inhaltsstoffe von Wirtschaftsdüngern und Stroh (bezogen auf Frischmasse), [Ref. 11]

Art	T-Gehalt in %	N ges.	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO
Rindermist (kg/t FM)	23	5,0	3,0	6,5	1,8
Schweinemist (kg/t FM)	23	7,0	7,0	5,0	1,4
Hühnertrockenkot (kg/t FM)	60	30,0	23,0	16,0	6,0
Rindergülle (kg/m ³ FM)	8	4,0	2,0	5,8	0,9
Schweinegülle (kg/m ³ FM)	6	5,1	3,3	3,8	1,1
Stroh (kg/t FM)	86	6,0	3,0	17,0	2,0

T = Trockenmasse, FM = Frischmasse

„Bei Gülle und Jauche kann der Ammonium-Anteil als voll düngewirksam angerechnet werden [...]. Bei Kulturen, die spät im Jahr noch Stickstoff aufnehmen (Hackfrüchte, Grünland), kommt ein größerer Anteil des organisch gebundenen Stickstoffs aus der Rindergülle zur Wirkung [...]. Je höher der Gehalt des Düngers an schnell wirksamem Stickstoff ist, umso wichtiger ist eine verlustarme Ausbringung. Vor allem bei Gülle, Jauche und Geflügelkot sollte der Ausbringungstermin zur Vermeidung von Auswaschungsverlusten möglichst nahe am Bedarfszeitpunkt liegen.“ [Zitat Landwirtschaftskammer NRW, Ref. 10].

3 Rahmenbedingungen der Studie und Ausgangsmaterialien

Der Mathislehof ist ein landwirtschaftlicher Betrieb im Südschwarzwald mit Produktion von Qualitätsfleisch in Mutterkuhhaltung. Seit 2011 wurden dort erste Erfahrungen mit dem Einsatz von Kohle aus einem betriebseigenen Holzvergaser mit Kraft-Wärme-Kopplung gesammelt. Für die Studie wurde zudem eine zweite Kohlenart eingesetzt, die aus Weinstockrodungsmaterial stammte und mit einer mobilen Verkohlungsanlage hergestellt worden war [Ref. 12].

Das Augenmerk der Untersuchung war auf drei Phasen möglicher N-Emissionen gerichtet: Lagerung der Gülle, die Phase kurz nach der Gülleausbringung auf Grünland und die dauerhaftere Wirkung nach der Ausbringung. Bilanziert werden sollten gasförmige wie auch gelöste N-

Verluste. Im Februar 2014 wurde hierfür Kohle mit Rindergülle gemischt und in 120 l – Fässern im Kuhstall aufbewahrt. Die Kohlearten wurden in zwei Dosierungen eingesetzt (8 bzw. 40 g pro l Gülle). Die Ausbringung über das Jahr hinweg fand auf einer Grünlandfläche statt, die mindestens für zwei Jahre nicht gedüngt worden war. Es erfolgten Messungen gasförmiger N-Verbindungen direkt aus den Fässern und die Aufnahme von N-Stoffflüssen nach der Gülleausbringung auf Grünland. Die Messungen erfolgten während sowie kurz nach der Ausbringung der Gülle über ein Jahr hinweg im Boden. Auf Basis der Gesamtbilanzierung der N-Verluste sollte die Wirtschaftlichkeit des Zusatzes von Pflanzenkohle bestimmt und eine Aussage über ihren Anwendungserfolg getroffen werden. Messungen zur Emission aus dem Güllelager erfolgten anhand von 10 l-Volumen im Labor.

Zur Prüfung auf ihre Umweltverträglichkeit wurden die Kohlen hinsichtlich verschiedener Schadstoffe untersucht (Schwermetalle, PAK usw.). Zudem wurden Biotoxizitäts- und Umweltverträglichkeitstests durchgeführt (Regenwurmfluchttest und Pflanzenwachstumstest) sowie das Geruchsminderungspotenzial der Kohlen für Rindergülle untersucht.

4 Ergebnisteil

4.1. Inhaltsstoffe der Kohlen: Verträglichkeit und olfaktorische Wirkung auf Gülle

4.1.1 Daten zu Kohlen und deren Herstellung

Die beiden verwendeten Kohlearten stammten aus verschiedenen Prozessen. Kohle aus einem Holzvergaser-BHKW, wo der Rückstand in zwei Chargen getrennt wird, einer sehr feinkörnigen („grieseligen“) und einem etwas grobkörnigen. Die letztere Charge wurde im Versuch eingesetzt und unter der Bezeichnung „HKG“ (Holzvergasergrus) oder „Holzvergaserkohle“ geführt. Die zweite Kohle stammte aus einer BiGchar-Brennkammer (Projekt Carbo-Mob, Ref. 12), in der Material aus der Weinstockrodung verkohlt worden war. Sie wurde unter der Abkürzung „WS“ oder „WS-Kohle“ geführt.

Tabelle 2: Kenndaten Herstellungsverfahren und Kohlen

Herstellungstyp	Brenngut	Ziel der Herstellung	Temp. Brennkammer in °C	Prozentsatz Kohle aus Brenngut	Ablöschen der Kohle	pH-Wert	Asche (815 °C)	C-Gehalt (TOC*)
							in % der Trockensubstanz	
Holzvergaser	Laub- und Nadelholz	Synthesegas (BHKW)	500 - 600	8 - 10	mit Wasser	10,2	20,7	72
Carbo-Mob (BiGchar)	Weinstockrodungsholz	Kohle	400 - 500	26 - 29	mit Wasser	8,4	11,6	72 - 77

*analysiert nach DIN EN 13137



Abb. 1 Kohlen HKG und WS

Die Kohlen waren zum Zeitpunkt der Vermengung mit Gülle unterschiedlich alt: HKG ca. 3 Monate, WS schon 2 Jahre (offen gelagert). Sie wurden ohne besondere Vorbehandlung oder Zerkleinerung zu je 8 und 40 g/l (auf Trockenmasse berechnet) zu den Hauptansätzen gegeben (zu je 80 l Gülle in 120 l-Fässern). Die Körnung (Partikelgrößen) der Kohlen war unterschiedlich: bei Holzvergasergrus HKG bis ca. 3 mm gegenüber WS-Kohle bis zu 15 mm. BET-Messungen konnten aus Kostengründen nicht beauftragt werden.

4.1.2 Test der Kohlen auf Schadstoffe

Tabelle 3: Schwermetall-Gehalte der verwendeten Kohlen

	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
	in % der Trockensubstanz						
HKG (Holzvergasergrus)	<0,02	<0,0002	0,1	0,23	0,39	<0,00001	0,58
WS (Weinstockrodungskohle)	<0,02	<0,0002	0,72	0,48	0,048	<0,00001	2,2
Grenzwerte BioAbfV [Ref. 13] bzw. DüMV [Ref. 14]	1,5	0,015	1	1	0,5	0,01	4
bedenklich nach BioAbfV?	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein

Schwermetallgehalte der Kohlen und Bewertung der Unbedenklichkeit zur Bodenapplikation nach BioAbfV, Abkürzungen: Blei = Pb, Cadmium = Cd, Chrom = Cr, Kupfer = Cu, Nickel = Ni, Quecksilber = Hg, Zink = Zn, Arsen = As, Thallium = Tl, Chrom-VI-Verbindungen = Cr(VI);

Schwermetalle wurden in einem zertifizierten Labor nach Königswasseraufschluss ermittelt gemäß MB Kap. II 12 (Methodenbuch der Bundesgütegemeinschaft Kompost).

Die Untersuchung der Kohlen auf **Dioxin** erbrachte für die verwendeten Kohlen keine Werte über den gesetzlichen Normen. Die PCDD/PCDF-Werte beider Kohlen lagen unter 0,1 ng/kg Trockensubstanz, der Grenzwert liegt bei 30 ng/kg [Ref. 15]. Auch **AOX-Werte** lagen weit unterhalb der Grenzwerte.

Für **PAK** wies die WS-Kohle (aus Carbo-Mob mit BiG-Verfahren) einen Gehalt unter dem gesetzlichen Grenzwert auf [Grenzwerte Ref. 16]. Für die HKG-Kohle waren in den zwei zurückliegenden Jahren zu unterschiedlichen Messzeitpunkten ebenfalls nur geringe Werte gemessen worden. Bei der im Februar 2014 verwendeten HKG-Kohle wurde erst im Nachhinein festgestellt, dass die eingesetzte Charge Werte über dem gesetzlichen Grenzwert hatte.

4.1.3 Umweltverträglichkeitstests mit Kohle-Güllegemischen

Die hier verwendeten Tests werden zum Teil bei Studien eingesetzt, wo es um eine Qualitätsbeurteilung von Stoffen geht, die in die Umwelt gelangen sollen. Auf diese Art können beispielsweise Zusatzstoffe bei Komposten oder Komposte selbst getestet werden. Die Aussagekraft der Tests für die Verträglichkeit der Stoffe für Lebewesen ist hoch. Beim Einsatz von Regenwürmern ist der besondere Vorteil, dass sie im Vergleich zu anderen Bodenorganismen auf hoher trophischer Ebene stehen.

4.1.3.1 Regenwurmvermeidungstest nach DIN ISO 17512

Kurzbeschreibung der Methode: kommerzieller Standardboden (LUFA 2.2) wird mit der Prüfschubstanz (Gülle pur bzw. Gülle plus Holzvergasergrus HKG bzw. Gülle plus Weinstockrodungskohle WS zu je 8 bzw. 40 g/l) gemischt und in einem Gefäß dem einfachen Standardboden gegenübergestellt; jedem der fünf Gefäße werden zehn Kompostwürmer (*Eisenia foetida*) zugegeben, die über einen Zeitraum von 24 h in die von ihnen bevorzugte Gefäßhälfte wandern; nach Auszählen der Würmer in jeder Gefäßhälfte kann gesagt werden, ob sich die Kompostwürmer positiv, negativ oder neutral im Vergleich zum Normalboden verhalten. Die Hauptfrage des Tests ist, ob der jeweilige Prüfstoff eine negative Wirkung auf die Organismen hat.

Im Versuch wurden Gülle bzw. Gülle-Kohle-Mischungen zu 1 bzw. 2 % in Boden eingemischt und in jeweils gleicher Konzentration in gegenüberliegenden Gefäßhälften eingesetzt. Das Ergebnis zeigt zunächst generell, dass Regenwürmer auf Gülle positiv reagieren (Zeile 1 in **Abbildung 2**). Wird in beide Hälften Gülle gegenüber gesetzt, ist die Reaktion der Würmer ausgeglichen (Zeile 2). Die Würmer zeigen zudem keine Änderung dieser Reaktion, wenn die Gülle eine der Kohlearten enthält (Zeilen 3 und 4). Im Gegenteil führt Kohle aus Weinstockrodungsholz dazu, dass Gülle für Kompostwürmer noch attraktiver wird. WS-Kohle schneidet gegenüber Holzvergasergrus signifikant besser ab (Zeile 5). In vorherigen Studien erwies sich, dass auch pure Kohlen keine Vermeidungsreaktion bei Kompostwürmern hervorrufen [Ref. 17].

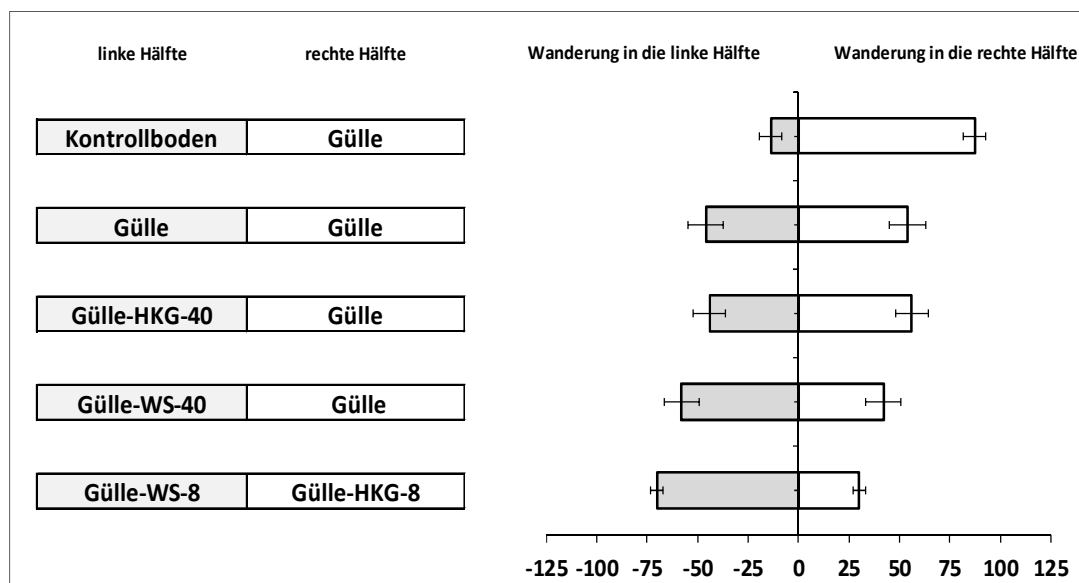


Abbildung 2: Ergebnis Regenwurmvermeidungstest: Wanderung der Würmer in die linke bzw. rechte Gefäßhälfte; „Gülle gegen Gülle“ dient als interne Kontrolle für das Testsystem selbst.

4.1.3.2 Pflanzenwachstumstest nach BGK (Bundesgütegemeinschaft Kompost)

Kurzbeschreibung der Methode: für den Kurzzeit-Pflanzenverträglichkeitstest nach dem Methodenbuch der BGK (Bundesgütegemeinschaft Kompost) wird Einheitserde (EE0) mit der jeweiligen Prüfsubstanz gemischt und auf drei 500 ml-Gefäße verteilt. Dreißig Chinakohlsamen (*Brassica rapa subsp. pekinensis*) werden pro Gefäß ausgesät. Nach 13 Tagen nach der Aussaat wird das Frischgewicht pro Gefäß gewogen. Die Hauptfrage des Versuches ist, ob sich durch die zugesetzte Prüfsubstanz ein negativer Effekt für das Kurzzeitwachstum ergibt.

Die Tests wurden im April/Mai 2015 durchgeführt. Laut Methodenbuch soll die Prüfsubstanz zu 25 bis 50 Vol% eingesetzt werden. Dies ist bei Komposten meist kein Problem. Da die hohe Konzentration düngewirksamer Stoffe in Rindergülle jedoch zu einer übermäßigen Nährstoff – und Salzfracht führen könnte (mit wachstumshemmenden Effekten), wurde etwas weniger Gülle eingesetzt (10 bzw. 20 Vol%).

Tabelle 4: Im Pflanzenwachstumstest verwendete Gülle-Kohle-Gemische

Verwendete Güllen bzw. Gülle-Kohlen-Gemische od. EE0	Zeitpunkt der Herstellung	Eingesetzte Konzentrationen	Anmerkungen
Andris-Gülle	Februar 2014	10 und 20 %	Die Entnahme der Andris-Güllen für den Pflanzentest erfolgte aus Aliquots der 1,5-Jahre alten Güllefüßer. Die ca. 700 ml-Aliquots waren zusätzlich von Februar bis Mai 2015 im Freien gestanden (Deckel nur leicht aufgelegt)
Andris-Gülle+HKG-8/-40	Februar 2014	10 und 20 %	
Andris-Gülle+WS-8/-40	Februar 2014	10 und 20 %	
C-Gülle	März 2015	10 und 20 %	Die C-Güllen wurden im März 2015 von Rinderhof Sauter geholt. Nach der Herstellung standen die Mischungen bis zum Gebrauch nur ca. 2 – 8 Wochen (Deckel nur leicht aufgelegt). Die in C-Güllen verwendeten Kohlen wurden gemahlen um eine bessere Verteilung zu gewährleisten
C-Gülle +HKG-8/+gWS-8	März 2015	10 %	
C-Gülle +HKG-40/+gWS-40	März 2015	20 %	
EE0	-	-	-

Ergebnis: Wiederholte Tests mit unterschiedlichen Gülle-Kohlevarianten, Konzentrationen und Güllen (**Tabelle 4**) zeigten bisweilen, dass das Keimlingswachstum bei hohen Güllekonzentrationen im Vergleich zu Einheitserde ohne Gülle gestört war (nicht gezeigt). Trotz geringerer Dosierung (20 % statt 25 – 50 % laut Methodenbuch) waren offenbar immer noch zu hohe Nährstofffrachten im Spiel. Der Effekt wurde besonders deutlich wenn, wie im Methodenbuch vorgesehen, ein Mehrnährstoffdünger im Gießwasser verwendet wurde, sodass pro 500 ml-Gefäß zusätzlich 220 mg N/l in die Erde gelangten. Da Gülle offenbar zu „scharf“ für Keimlingswachstum sind, sollte zukünftig ein anderes Testsystem verwendet werden. Bei nur 10 %igem Gülleinsatz waren die beschriebenen Effekte geringer (**Abbildung 3**).

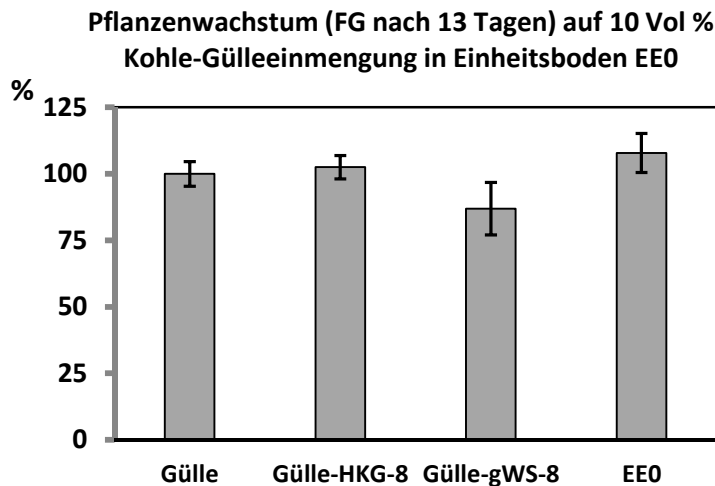


Abbildung 3: Frischgewicht bei Chinakohl nach 13 Tagen Wachstum auf Einheitserde EE0 mit 10 % Gülle bzw. Gülle-kohlemischungen als Prüfstoff; verwendet wurde C-Gülle (s. Tabelle 4). Die Unterschiede sind nicht signifikant ($p < 0,05$).



Über alle Testwiederholungen hinweg entwickelten sich die Pflanzen auf (Erde mit) Kohle-Gülle im Vergleich zu Gülle ohne Kohle in den meisten Fällen gleich gut (in 5 von 8 Fällen) und nur in Einzelfällen besser (in 2 Fällen) bzw. schlechter (in 1 Fall). Aus der besonderen Situation der vermutlichen Überdüngung durch Gülle ist die Aussagekraft insgesamt aber schwach. In Pflanzenverträglichkeitstests einer früheren Studie hatte jedoch eine 25 Vol%-ige Kohleeinmischung im Fall beider Kohlearten keine Veränderungen im Pflanzenwachstum gegenüber der Kontrolle gezeigt [Ref. 12].

4.2 Analysen des Güllelagers auf Stickstoffverbindungen (NH_4 , NO_3 und Gesamt-N)

Wie aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht, zeichnet sich eine leichte Tendenz zu höheren N-Gehalten in den Kohle-Güllegemischen ab. Homogenisierte Proben bringen verlässlichere Ergebnisse. Nitrat ist bei Gülle generell in vernachlässigbar geringer Konzentration enthalten. Im Gesamt-N-Gehalt ergeben sich etwas höhere Werte bei Proben mit Kohle im Vergleich zur Kontrolle. Wichtig ist vor allem der für Pflanzen leicht verfügbare Anteil von Ammonium. In Güllen können ca. 50 % aller Stickstoffverbindungen als Ammonium vorliegen. Die Ammoniumgehalte in den mit Kohle gelagerten Gülle liegen interessanterweise um mind. 8 % höher. Der Umstand, dass die Kohlen aufgrund ihrer geringen N-Gehalte selbst nur wenig N in das Gülle-Kohle-Gemisch eintragen konnten, legt die Vermutung nahe, dass es sich um einen Bindeeffekt der Kohlen handelt.

In der Wasserreinigung werden Aktivkohlen in der Tat für die Filterung von Ammonium eingesetzt. Die allgemeine Binefähigkeit von Aktivkohlen für eine Reihe von Stoffen findet sich unter folgender Quelle [Ref. 18].

Per Indikatorstäbchen wurden die pH-Werte der Kohle-Güllemischungen und der Gülle pur überprüft. Der pH-Wert lag bei allen Proben bei 8,5. Die Kohlezusätze hatten trotz der hohen Dosierung bei 40 g/l also keine pH-Verschiebung bei Rindergülle zur Folge.

Tabelle 5: Ammonium-Gehalte von Gülle nach Lagerung mit und ohne Kohle

Proben-bezeichnung	Probeninhalt und verwendete Kohle-Konzentration	NH ₄ [mg] (ohne Homogen.)	NH ₄ [mg] nach Volumenkorrektur der Kohle	NH ₄ [mg] (mit Homogen.)	NH ₄ [mg] nach Volumenkorrektur der Kohle	In % d. Kon (Analyse 2)
1) Kon	Kontrolle	850	850	1400	1400	100
2) HKG 8	Holzkohlegrus 8 g/l	870	907	1650	1687	121
3) HKG 40	Holzkohlegrus 40 g/l	480	582	1190	1443	103
4) WS 8	Weinstockkohle 8 g/l	940	977	1660	1697	121
5) WS 40	Weinstockkohle 40 g/l	700	849	1220	1480	106
6) Kon	Kontrolle	490*	490*	1240	1240	100
7) HKG 8	Holzkohlegrus 8 g/l	990	1027	1480	1517	122
8) HKG 40	Holzkohlegrus 40 g/l	650	788	1120	1359	110
Gülleansätze 1 - 5 wurden über 1,5 Jahre im Fässern gelagert, die dicht verschlossen wurden und nur für Probenentnahmen geöffnet wurde; Gülleproben 6 – 8 (Gülle hier aus einem anderen Hof) wurden für 1,5 Monate im Faß mit nur leicht aufgelegtem Deckel gehalten; 8 g Kohle entspricht ungefähr einem Volumen von 50 ml; Ansätze mit 40 g/l hatten eine sehr zähe Konsistenz; *vermutlich Fehler aufgrund von Probeninhomogenität						

Tabelle 6: Übersicht Stickstoffverbindungen NH₄, NO₃ und Gesamt-N der Gülle

Proben-bezeichnung	Probeninhalt und verwendete Kohle-Konzentration	NH ₄ [mg]	NO ₃ [mg]	Gesamt-N (in % der Originalsubstanz)
1) Kon	Kontrolle	1400	2	0,38
2) HKG 8	Holzkohlegrus 8 g/l	1687	2	0,46
3) HKG 40	Holzkohlegrus 40 g/l	1443	1	0,45
4) WS 8	Weinstockkohle 8 g/l	1697	2	0,40
5) WS 40	Weinstockkohle 40 g/l	1480	1	0,44
6) Kon	Kontrolle	1240	1	0,41
7) HKG-8	Holzkohlegrus 8 g/l	1517	1	0,41
8) HKG-40	Holzkohlegrus 40 g/l	1359	1	0,50
Werte nach Volumenkorrektur der Kohle; Probe wurde vor Analyse homogenisiert				

4.3 Geruchstests

Mit den Güllegemischen wurden Blindgeruchstests durchgeführt, wobei je 100 g der Gülle-Kohlegemische in blickdichte 500 ml Becher gegeben wurden. Zum Geruchstest wurde mit einer Gaze abgedeckt. Die Fragen wurden im Triple-Vergleich vorbereitet und an eine ausreichend große Zahl von Probanden gestellt. Die Vergleichsaussagen „A riecht besser als B“ und „B riecht besser als C“ usw. ließen eine prozentuale Abstufung der Ergebnisse zu.

Wie in **Abbildung 4** dargestellt, zeigte sich deutlich, dass Gülle pur als „stärker riechend“ empfunden wurde als Gülle mit Kohle. Der Geruchsminderungseffekt bewegt sich bei den geringer dosierten Kohlekonzentrationen (8g/l) zwischen 15 und 35 %. Bei den hochdosierten Varianten steigt der Minderungseffekt sogar an auf 60 bis 70 %. Die Konzentrationsabhängigkeit unterstreicht den engen Zusammenhang zwischen Geruchsminderung und dem Vorhandensein von Kohle. Auch zwischen den Kohlearten gibt es quantifizierbare Unterschiede. HKG-Kohle bindet offenbar vorhandene Geruchskomponenten im stärkeren Maß als WS-Kohle.

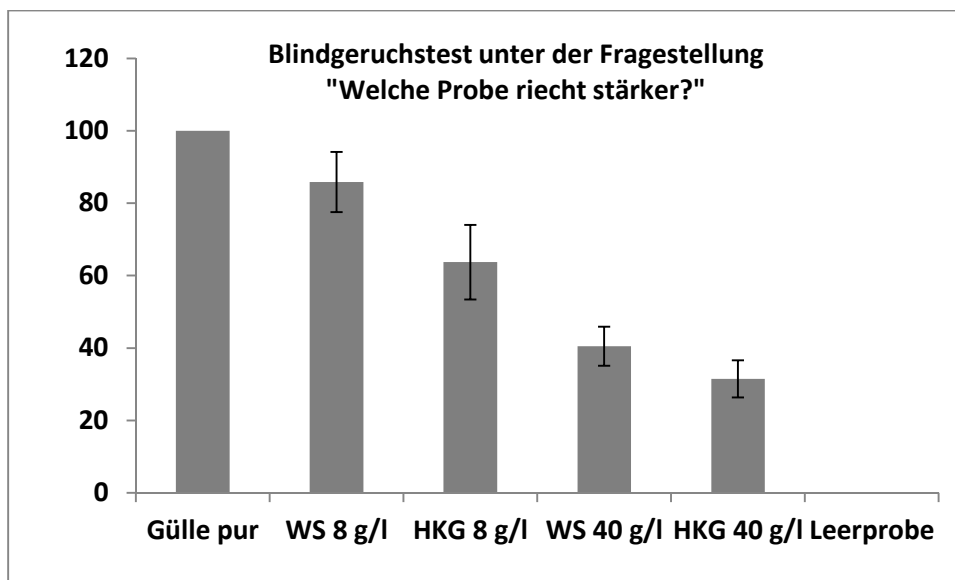


Abbildung 4. Blindgeruchstest mit Gülleansätzen mit und ohne Kohle (n =25)

Wurden die Gülle-Aliquots (jeweils 100 g pro Geruchsbecher) mehrere Wochen offen aufbewahrt, verringerten sich die Geruchsunterschiede zwischen purer Gülle und den gering dosierten Ansätzen merklich (Daten nicht gezeigt).

Bei den vom menschlichen Riechsinn wahrgenommenen Geruchskomponenten kann es sich in Rindergülle um eine Vielzahl flüchtiger Verbindungen handeln. Hierunter fallen beispielsweise Säuren (wie Buttersäure und Valeriansäure), Schwefelverbindungen und phenolische Verbindungen (wie Ethylphenole und die fäkalisch riechenden Methylindole). Mit freundlicher Unterstützung der TU Graz (Prof. Dr. E. Leitner) wurden niedrig und hochdosierte Gülle-Kohleproben gaschromatographisch analysiert. Bei den Rohdaten, die erst kurz vor Berichtsabschluss gewonnenen wurden, zeichnet sich ab, dass mehrere Geruchskomponenten in kohle-hochdosierten Ansätzen deutlich geringer ausfallen als bei geringen Kohle-Dosen. Der Zusammenhang bestätigte sich für beide Wertepaare (HKG-8/HKG-40 sowie WS-8/WS-40). Auch scheint Holzkohlegrus effektiver in der Bindung zu sein als Weinstockkohle (nicht signifikant, aber tendenziell in beiden Wertepaaren). Die Komponenten 4-Ethylphenol und Methylindol treten besonders hervor. Genauere Zusammenhänge mit speziellen Geruchskomponenten sollen in den nächsten Monaten geklärt werden.

Die GC-MS-Schnellanalyse bestätigt die untereinander abgestuften Ergebnisse aus dem Geruchstest, sowohl zwischen hoch und niedrig dosierten Kohle-Güllevarianten als auch zwischen den verschiedenen Kohlearten selbst.

4.4 Messungen gasförmiger Emissionen aus dem Güllelager: CO₂, N₂O, CH₄ und NH₃

Beschreibung der Methode und Ergebnisdarstellung

In der ersten Phase des Projekts wurden im Winter 2013/2014 gasförmige Emissionen aus unter Luftabschluss gelagerter Gülle nach der Belüftung gemessen. Hierfür wurden 10 l Rindergülle vom Mathislehof mit der jeweiligen Kohlebehandlung in fünf 30 l fassende Kunststofffässer abgefüllt und zur Lagerung luftdicht verschlossen. **Tabelle 7** gibt eine Übersicht über die in diesem Versuchsteil verwendeten Güllevarianten mit zugehörigen Kohledosierungen und die jeweiligen Bezeichnungen. Die Lagerung der Gülle erfolgte bei Temperaturen zwischen 10 und 14° C.

Tabelle 7: Übersicht verwendeter Güllevarianten und Kohlekonzentrationen mit zugehörigen Abkürzungen.

Güllevariante	Kohledosierung [g/l]	Bezeichnung
Kontrolle: Gülle ohne Kohlezusatz	keine	Kon
Gülle + Weinstockkohle	50	WS 50
Gülle + Weinstockkohle	200	WS 200
Gülle + Holzkohlegrus	50	HKG 50
Gülle + Holzkohlegrus	200	HKG 200

Für die Messung der Gasfreisetzung aus den Güllebehältern wurde der in **Abbildung 5** gezeigte Aufbau neu entwickelt, der aus folgenden Komponenten aufgebaut ist:

- Ein Messdeckel, der ähnlich wie der Verschlussdeckel des Fasses hermetisch abschließt, jedoch mit einem Ventilator, einem Temperaturfühler und einem Ein- und Ausgang für Gasströme ausgestattet ist
- Ein Pumpsystem, mit dem ein kontinuierlicher Luftstrom über einen Schwebekörperdurchflussmesser durch den Luftraum des Fasses gepumpt wird.
- Eine Wasserfalle, bestehend aus einer Waschflasche gefüllt mit Metallkörpern als kondensierende Oberflächen, gekühlt auf 0°C
- Ein Messausgang zur Verwendung von Analyseröhrchen der Fa. Dräger für NH₃ (Messbereiche von 0,25-3; 2-30 und 5-100 ppm)
- Ein photoakustischer Vielfachgasmonitor (Lumasense Technologies Inc.), der hochpräzise Messungen von Lachgas (N₂O), Methan (CH₄) und Kohlendioxid (CO₂) erlaubt, verbunden mit einem Steuerrechner.

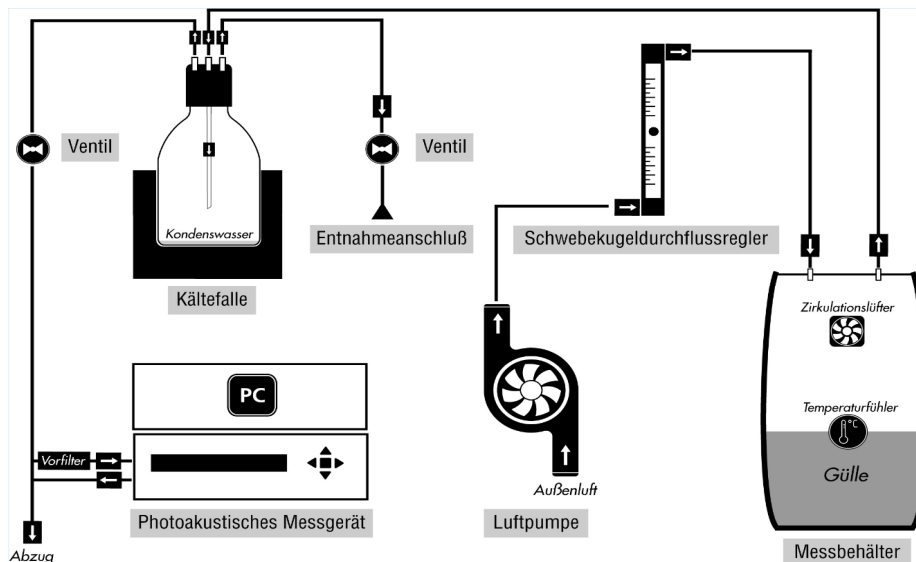


Abbildung 5: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus zur Messung der Ausgasung von Gülle-Kohle Mischungen. Die Gasproben werden entweder mit dem photoakustischen Gasmonitor (links unten, CH_4 , CO_2 , N_2O) oder mit Hilfe von Dräger-Röhrchen (Entnahmeanschluss Mitte, NH_3) analysiert (Zeichnung J. Ruf).

Vor der Messung der Gasfreisetzung aus der Gülle wurde der Inhalt der Fässer durch manuelles Rühren homogenisiert. Die Messung erfolgte über Zeiträume zwischen 2-8 Stunden. Während der Messungen wurden die Fässer von einer definierten Luftmenge durchströmt. Anhand dieses Luftstroms, der Gaskonzentrationen in der Umgebungsluft, der Gaskonzentrationen in der ausströmenden Luft und dem Volumen der Gülle ließ sich die Gasfreisetzung aus der Gülle anhand folgender Formel berechnen:

$$f_g = \frac{v}{V} * (C_{g,out} - C_{g,in})$$

f_g : Gasflussdichte [g/l*s]

v : Flussrate des Luftstroms [m^3/s]

V : Volumen der Gülle im Fass [l]

$C_{g,out}$: Gaskonzentration in der ausströmenden Luft [g/m^3]

$C_{g,in}$: Gaskonzentration in der Umgebungsluft [g/m^3]

Die Messungen der Gasfreisetzung aus den Güllebehältern mit den in **Tabelle 7** aufgezeigten Güllevarianten wurden im Winter 2014/2015 durchgeführt. Zusätzlich wurden im April 2015 drei weitere Ansätze mit Rindergülle von einem weiteren Betrieb ohne Zusatz effektiver Mikroorganismen (EM) getestet:

- eine Kontrollvariante ohne Kohlezusatz
- eine Variante mit 40 g/l Holzkohlegrus (HKG)
- eine Variante mit 40 g/l Weinstockkohle gemahlen (WS)

Durch die Erprobung dieser weiteren Varianten sollte ein eventueller Einfluss von in der von Herrn Andris bereitgestellten Gülle enthaltenen EM ausgeschlossen werden, da sein Betrieb EM zur Behandlung von Futter und Stallungen verwendet. Außerdem sollte durch das Mahlen der Weinstockkohle der Frage nachgegangen werden, ob durch die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung der Kohlepartikel ein Effekt auf die Gasflüsse erzielt werden kann.

Die **Ergebnisse** werden aus Gründen der Übersichtlichkeit i .d. R. als Boxplots dargestellt. In einem Boxplot werden mehrere Streuungs- und Lagemaße zusammengefasst, wodurch ein schneller Überblick über die Daten gegeben wird. **Abbildung 6** gibt Aufschluss über den Aufbau eines Boxplots: Der Median, auch Zentralwert genannt, gibt die Mitte der Datenverteilung an, d.h. 50% der Werte liegen darüber, die übrigen 50% darunter. Das obere Quartil gibt den Wert an, oberhalb dessen sich 25% der höchsten Werte befinden. Das untere Quartil gibt dementsprechend den Wert an, unterhalb dessen sich 25% der niedrigsten Werte befinden. Folglich befinden sich im sogenannten Interquartilabstand (der Wertebereich zwischen unteren und oberen Quartil) die mittleren 50% der Daten.

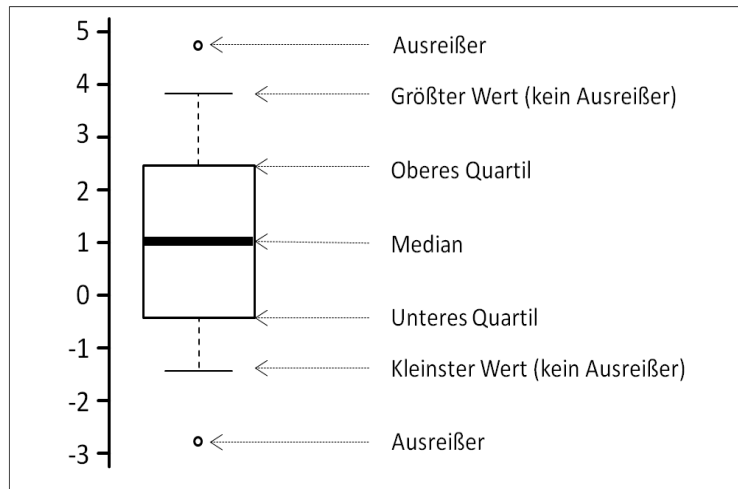


Abbildung 6: Aufbau eines Boxplots.

4.4.1 Lachgas

In **Abbildung 7** ist die Mittelwertkurve aus fünf Messungen über knapp fünf Stunden dargestellt. Es handelt sich hierbei um Kontrollmessungen, die stattfanden, bevor der Gülle Kohle zugesetzt wurde. Etwa 60 Minuten nach dem Aufrühren der Gülle schneidet die Mittelwertkurve die x-Achse. Ab diesem Zeitpunkt findet ein netto Verbrauch von N_2O statt, der sich bis zum Ende der Messung, in leicht abgeschwächter Form, fortsetzt.

Die große Streuung der Messwerte dieser Messreihe machen deutlich, dass bereits ohne Kohlezusätze große Unterschiede in den N_2O -Flüssen aus der gleichen Gülle bestehen.

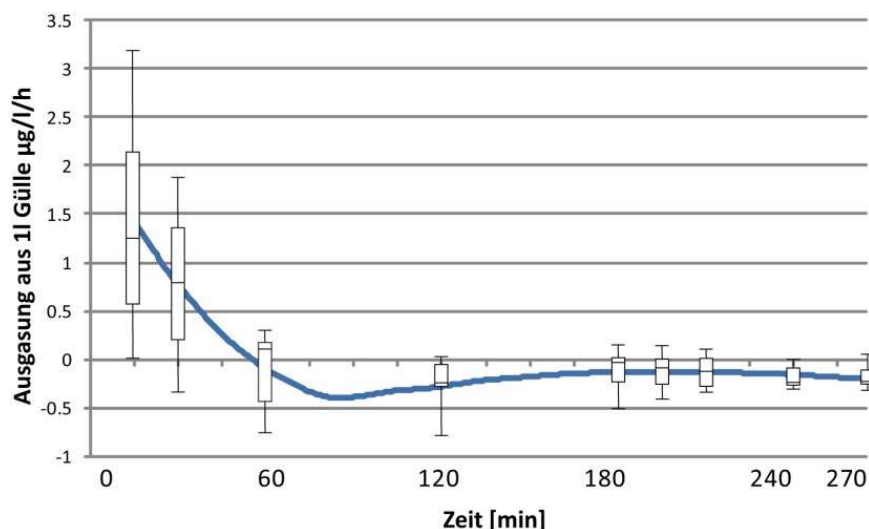


Abbildung 7: Mittelwertkurve der N_2O -Flüsse nach dem Aufrühren der Güllebehälter, bevor Kohle beigemischt wurde. Die Streuung der Messwerte zu bestimmten Zeitpunkten wird durch Boxplots veranschaulicht.

Die N_2O -Flüsse eine Woche nach der Beimischung der verschiedenen Kohlearten und -konzentrationen in die Gülle sind als Mittelwertkurve in **Abbildung 8** dargestellt. Die Boxplots zu bestimmten Zeitpunkten sollen die Streuung der Messwerte verdeutlichen. Bei Minute 240 bzw. 300 wurde die Durchflussrate des Luftstroms von 100 l/h auf 50 bzw. 25 l/h verringert, um die Messgenauigkeit bei geringer werdenden N_2O -Flüssen zu erhöhen.

Auffällig ist, dass nur negative N_2O -Flüsse festgestellt wurden, was auf eine Aufnahme von N_2O durch die Gülle schließen lässt. Jedoch ist dieses Verhalten nicht durch die Biokohlezusätze zu erklären, da die Kontrollvariante (Gülle ohne Kohlezusatz) ähnlich hohe Verbrauchswerte aufwies.

Auffällig sind auch bei diesen Messreihen die großen Unterschiede in den N_2O -Flüssen, insbesondere während der ersten 60 Minuten ab Beginn der Messungen.

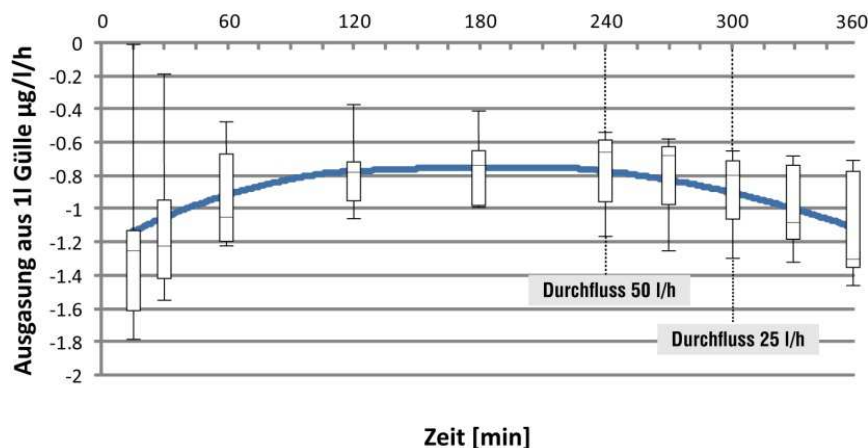


Abbildung 8: Mittelwertkurve der N_2O -Flüsse nach dem Aufrühren der Güllebehälter, eine Woche nachdem die jeweiligen Kohlearten und -konzentrationen beigemischt wurden. Die Streuung der Messwerte zu bestimmten Zeitpunkten wird durch Boxplots veranschaulicht.

Die oben beschriebenen Ergebnisse ließen sich durch Messungen mit Gülle ohne EM-Behandlung bestätigen (**Abbildung 9**): In vier weiteren Fällen wurde ein N_2O -Verbrauch gemessen, der sich im Laufe einer Messung abschwächte. In zwei Fällen konnte ein Umschlag von N_2O -Verbrauch zu N_2O -Produktion festgestellt werden, der nach etwa 5 bis 6 Stunden stattfand.

Auch diese Messungen lassen keinen Schluss auf einen Effekt von Biokohlezusätzen in Gülle auf die Gasflüsse von N_2O zu. Das Mahlen der Weinstockkohle brachte ebenfalls keine sichtbaren Effekte.

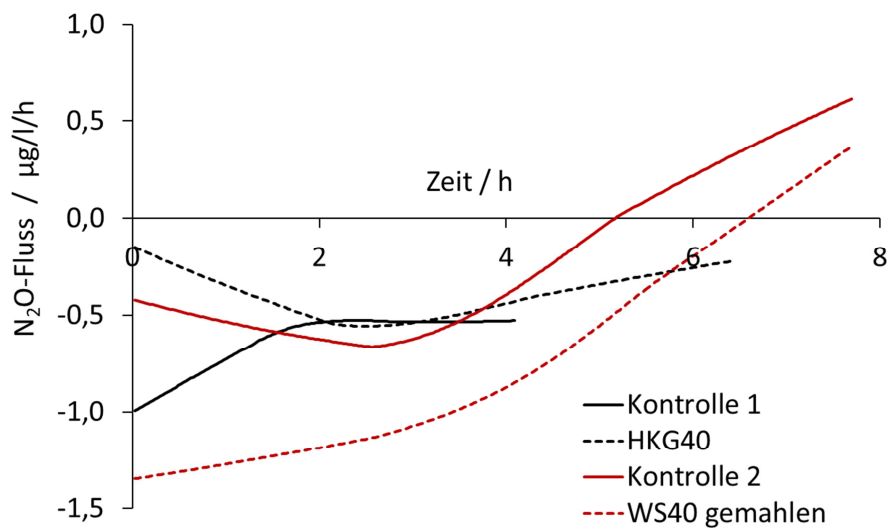


Abbildung 9: Verlaufskurven der Lachgas-Flüsse in den vier Güllebehältern ohne EM-Zusatz nach Belüftung und Aufrühren.

4.4.2 Ammoniak

In **Abbildung 10** ist die Mittelwertkurve der NH_3 -Freisetzung aus fünf Messreihen, die vor der Beimischung der Biokohle in die Gülle stattfanden, dargestellt. Über die ersten drei Stunden nach der Belüftung und dem Aufrühren der Güllebehälter ließ sich im Mittel ein nahezu linearer Anstieg der NH_3 -Freisetzung beobachten. Die Messwerte liegen deutlich näher beisammen als die der N_2O -Messungen.

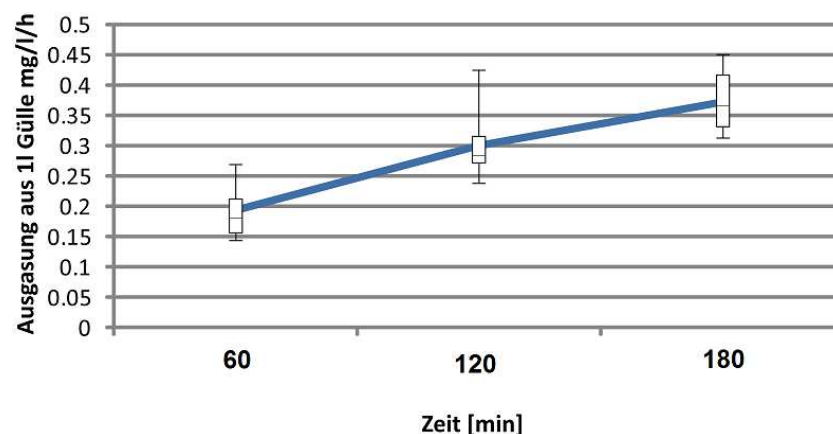


Abbildung 10: Mittelwertkurve der NH_3 -Freisetzung nach dem Aufrühren der Güllebehälter, bevor Kohle beige-mischt wurde. Die Streuung der Messwerte zu bestimmten Zeitpunkten wird durch Boxplots veranschaulicht.

Abbildung 11 zeigt die Mittelwertkurve der NH_3 -Freisetzung eine Woche nach der Beimischung der verschiedenen Kohleadditive. Anfangs ist ein linearer Anstieg zu verzeichnen, während die Kurve nach vier Stunden etwas abflacht. Es gibt keine Anzeichen dafür, dass sich die Beimischung

der Kohleadditive auf die NH_3 -Ausgasung auswirkt, da die Kontrollvariante sehr ähnliche Ausgasungsraten aufwies, wie die mit Kohle behandelten Güllevarianten.

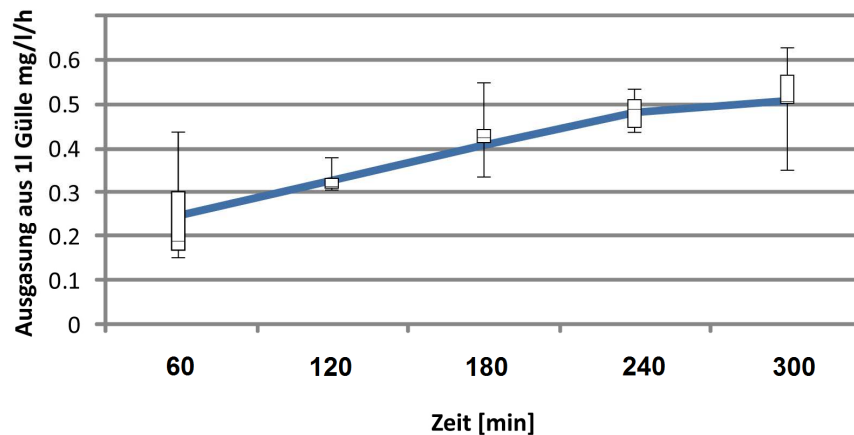


Abbildung 11: Mittelwertkurve der Ammoniak-Flüsse nach dem Aufrühren der Güllebehälter, eine Woche nachdem die jeweiligen Kohlearten und -konzentrationen beigemischt wurden. Die Streuung der Messwerte zu bestimmten Zeitpunkten wird durch Boxplots veranschaulicht.

In **Abbildung 12** sind die Verläufe der Ammoniak-Freisetzung aus den Gülleansätzen ohne EM-Zusatz („C-Gülle“ s. Tab. 4) aufgezeigt. Es fällt auf, dass deutlich höhere NH_3 -Freisetzungsraten zu messen waren, als bei den Messungen mit der Gülle vom Mathislehof. Dies ist jedoch eher auf eine andere Güllezusammensetzung zurückzuführen, als auf einen Einfluss der EM. Während bei der Mathislehofgülle ein Strohanteil vorhanden war, spiegelte die homogenere Gülle im zweiten Fall die Verwendung von Sägemehl als Einstreu wieder. Durch die hohe NH_3 -Freisetzung kam es innerhalb von zwei bis vier Stunden zu sehr hohen Gaskonzentrationen, sodass der Messbereich von maximal 100 ppm der verwendeten NH_3 -Proberöhrchen nicht ausreichte. Dennoch lässt sich aus den Messergebnissen schließen, dass weder die EM-Behandlung des Rinderfutters, noch die verschiedenen Kohleadditive einen eindeutigen Einfluss auf die NH_3 -Freisetzung haben.

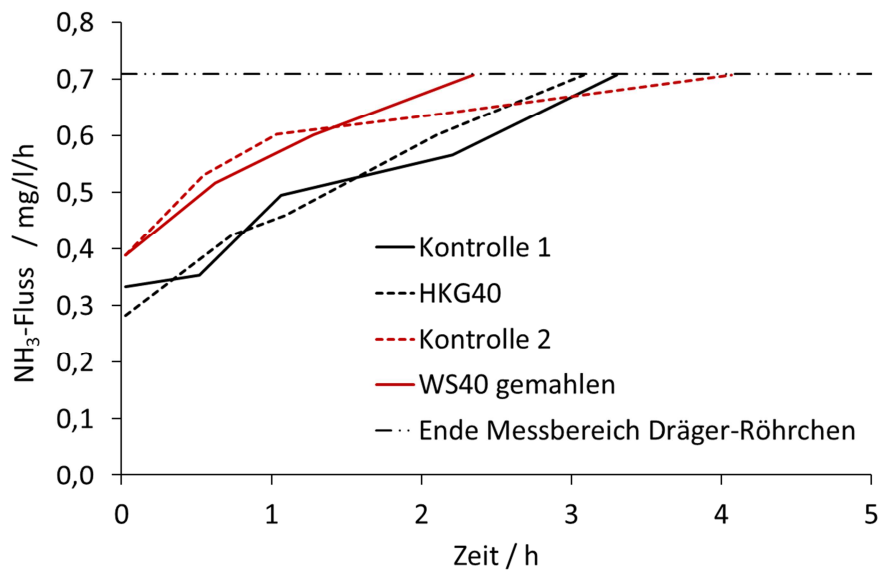


Abbildung 12: Verlaufskurven der Ammoniak-Flüsse in den vier Güllebehältern ohne EM-Zusatz nach Belüftung und Aufrühren.

4.5 Messungen gasförmiger Emissionen nach der Gülleausbringung: CO₂, N₂O, , CH₄ und NH₃

Beschreibung der Methoden

In der zweiten Phase des Projekts wurde der Effekt von Kohlebeimischungen in Rindergülle auf die Gasfreisetzung in einem Freilandversuch untersucht. Dazu wurden die zwei verschiedenen Arten Biokohle jeweils in einer geringen (8 g/l) und einer höheren Dosierung (40 g/l) der Gülle beigemischt und auf Grünland ausgebracht. Die für den Freilandversuch herangezogene Versuchsfläche befindet sich im Unteribental, ca. 20 km östlich von Freiburg i. Br. auf der Gemarkung Buchenbach. Sie wurde von Herrn Andris, der den nahegelegenen Mathislehof bewirtschaftet, zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Grünland, das über 20 Jahre hinweg nicht gedüngt wurde.

Die Messung der Ausgasung von Kohlenstoffdioxid (CO₂), Lachgas (N₂O), und Methan (CH₄) erfolgte im Feld mit demselben Mehrfachgasmessgerät, das bereits in der ersten Phase des Projekts verwendet wurde, in zuvor installierten Gasmesskammern. NH₃ wurde mit Hilfe von Proberöhrchen der Fa. Dräger in den gleichen Kammern gemessen. Es wurde der in **Abbildung 13** gezeigte Aufbau verwendet, der aus folgenden Komponenten aufgebaut ist:

- Ein photoakustischer Vielfachgasmonitor (Lumasense Technologies Inc.), der hochpräzise Messungen von N₂O, CH₄ und CO₂ erlaubt, verbunden mit einem Laptop zur Steuerung.
- Ein Messdeckel, der den Luftraum der Messkammer hermetisch abschließt und mit einem Ventilator, einem Temperaturfühler und einem Ein- und Ausgang für Gasströme ausgestattet ist.
- Eine Wasserfalle, bestehend aus einer Waschflasche gefüllt mit Metallkörpern als kondensierende Oberflächen, gekühlt auf 0°C.
- Ein Pumpsystem, mit dem der Gasfluss in dem geschlossenen System beschleunigt wird.

Dadurch werden das Kammervolumen, das Leitungsvolumen und das Volumen der Wasserfalle homogenisiert.

- Ein Eingang im Messdeckel zur Verwendung von Analyserröhrchen der Fa. Dräger für NH_3 (Messbereiche von 0,25-3; 2-30 und 5-100 ppm).

Im Gegensatz zum im ersten Projektteil verwendeten Messaufbau wurde hier kein Luftstrom durch das System gepumpt, sondern es fand ein Anstieg bzw. eine Verringerung der Gaskonzentrationen in den Messkammern statt. Die Berechnung der Gasflüsse zwischen Boden und Umgebungsluft wurde anhand eines linearen Regressionsmodells mit folgender Formel berechnet:

$$f_g = \frac{V}{A} * \frac{dC_g}{dt}$$

f_g : Gasflussdichte [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

V : Volumen des Luftraums [m^3]

A : Grundfläche der Messkammer [m^2]

dC_g : Änderung der Gaskonzentration [g/m^3]

dt : Messdauer [s]

Der Faktor dC_g/dt in dieser Gleichung entspricht der Steigung der Regressionsgeraden durch die Messwerte.

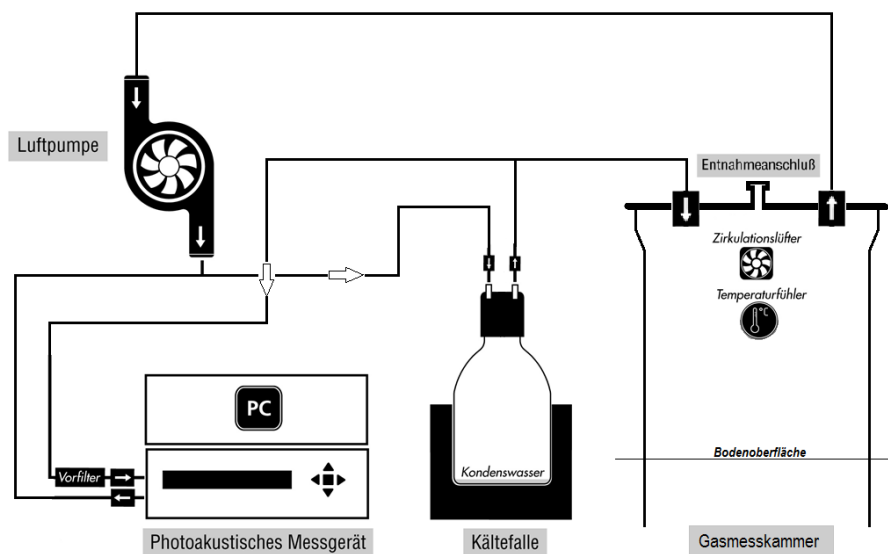


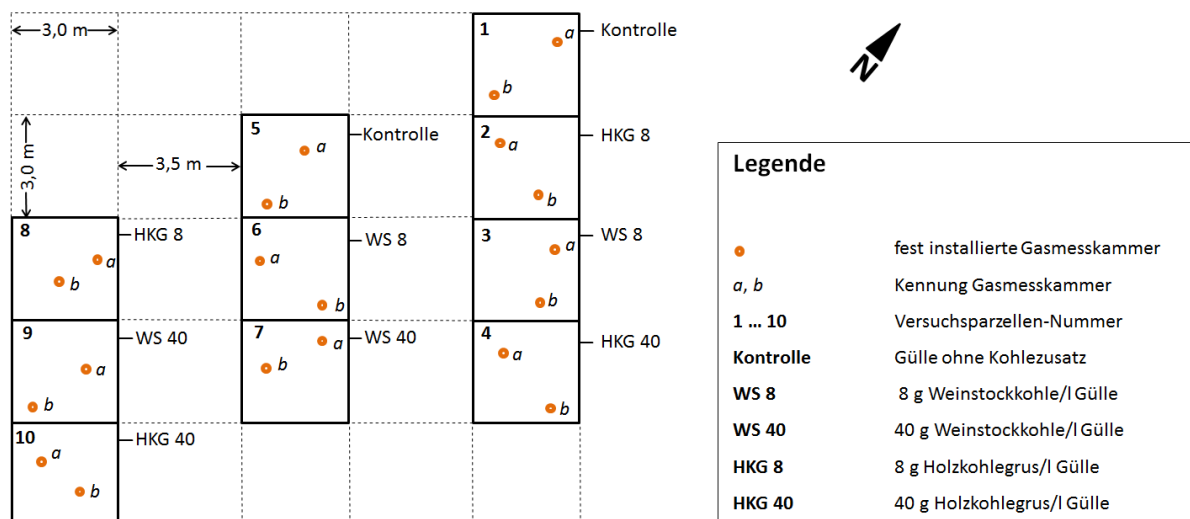
Abbildung 13: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus zur Messung der Ausgasung von Gülle-Kohle Mischungen im Feld. Die Gasproben werden entweder mit dem photoakustischen Gasmonitor (links unten, CH_4 , CO_2 , N_2O) oder mit Hilfe von Dräger Röhrchen analysiert.

Im Februar 2014 wurden jeweils 80 l Gülle in 120 l Aufbewahrungsbehälter abgefüllt, mit der entsprechenden Menge Kohle versetzt und luftdicht verschlossen. Durch die zwei Kohlearten in zwei unterschiedlichen Dosierungen sowie eine Variante ohne Kohlezusatz ergab sich eine Anzahl von fünf verschiedenen Güllevarianten. Eine Übersicht über die im zweiten Projektteil erprobten Güllevarianten und die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Bezeichnungen findet sich in **Tabelle 8**.

Tabelle 8: Übersicht der verwendeten Güllevarianten und Kohlekonzentrationen mit zugehörigen Abkürzungen.

Güllevariante	Kohledosierung [g/l]	Bezeichnung
Kontrolle: Gülle ohne Kohlezusatz	0	Kon
Gülle + Holzkohlegrus	8	HKG 8
Gülle + Holzkohlegrus	40	HKG 40
Gülle + Weinstockkohle	8	WS 8
Gülle + Weinstockkohle	40	WS 40

Im April 2014 wurden auf der Fläche zehn Versuchspartzellen à 9 m² Grundfläche abgesteckt. Auf jeder dieser Partzellen wurden zwei Gasmesskammern mit zufälliger räumlicher Lage in den Boden eingelassen. In **Abbildung 14** ist die Anordnung der Versuchspartzellen sowie die Lage der Gasmesskammern schematisch dargestellt.


Abbildung 14: Anordnung der Partzellen auf der Versuchsfläche mit Bezeichnungen. Die Zuordnung Güllebehandlungen zu den Probequadraten gilt erst nach der ersten Messung, da zuvor keine Gülle ausgebracht wurde.

Im Zeitraum zwischen April und August 2014 wurde auf der Versuchsfläche zwei Mal Gülle ausgebracht (10 m³/ha, entsprechend der gängigen Praxis auf dem Mathislehof). Im gleichen Zeitraum fanden 11 Gasmessungen auf der Fläche statt, die in vier Kategorien unterteilt werden können: (1) Nullmessungen, die jeweils ein bis zwei Tage vor der Gülleausbringung stattfanden (2) Messungen unmittelbar nach der Gülleausbringung, (3) Messungen 24 Stunden nach der Gülleausbringung und (4) Zwischenmessungen, die jeweils zwischen den Gülleausbringungen stattfanden.

Außerdem wurde im September 2014 in vier ausgewählten Messkammern eine Messreihe über Zeitabschnitte zweier Tage durchgeführt. Hierbei wurde die zeitliche Veränderung der Gasflüsse nach der Gülleausbringung über insgesamt 16 Stunden (verteilt über zwei Tage) beobachtet.

Im März 2015 wurden die Gasmesskammern mit dem darin befindlichen Boden ausgegraben und in das Institut für Bodenökologie der Albert-Ludwigs-Universität gebracht. Dort wurden unter standardisierten Bedingungen (konstante Temperatur, konstanter Bodenwassergehalt) vier

weitere Gasmessungen durchgeführt: zwei Nullmessungen, eine Messung im direkten Anschluss an die Gülleapplikation auf die Bodenoberfläche und eine Messung 24 Stunden danach.

4.5.1 Lachgas

In **Abbildung 5** ist die N_2O -Freisetzung aller Güllevarianten (Kontrolle, HKG8, WS8, HKG40, WS40) mit gleicher Art der Messung (Nullmessung, Tag der Gülleausbringung, 1 Tag nach Gülleausbringung und Zwischenmessung) dargestellt.

Bei den Nullmessungen wurde in den meisten Fällen (55 %) kein signifikanter N_2O -Fluss identifiziert. Dagegen wurde bei den Messungen am Tag der Gülleausbringung in über 80 % der Fälle ein eindeutiger Fluss von N_2O festgestellt. Davon war der Fluss in 85 % der Fälle negativ, was bedeutet, dass N_2O durch den Boden bzw. die Gülle aufgenommen wurde. Bei den Zwischenmessungen wurde in gut 50 % der Messkammern ein Verbrauch von N_2O gemessen.

Die deutlichsten N_2O -Freisetzungsraten wurden, -abgesehen von einigen Ausreißern bei den Zwischenmessungen- an den jeweiligen Tagen nach der Gülleapplikation gemessen.

Durch die Durchführung des Dunn Tests zum Vergleich multipler, nichtparametrischer Stichproben [Ref. 22] ließ sich feststellen, dass die Unterschiede in den N_2O -Flüsse zwischen den verschiedenen Güllevarianten an gleichen Messtagen bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % nicht signifikant sind.

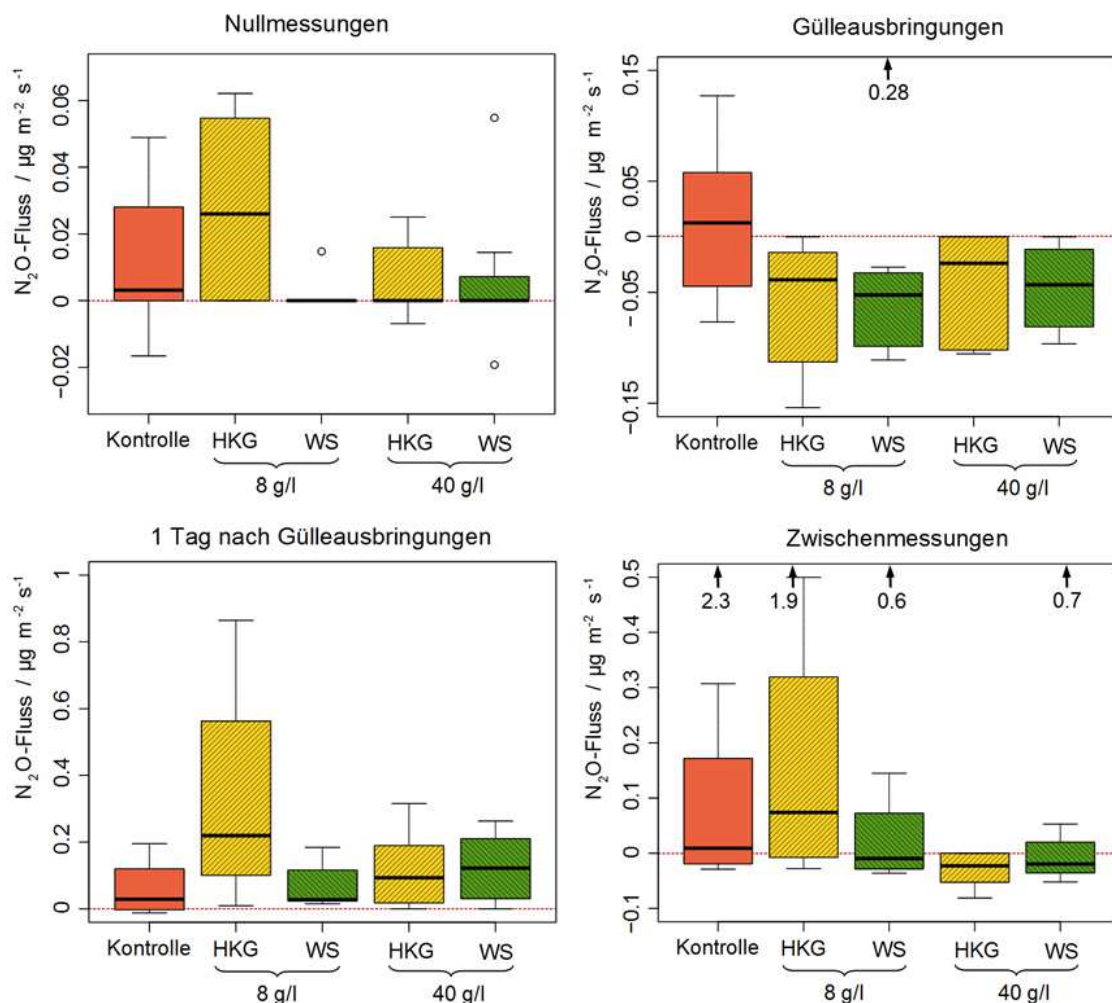


Abbildung 15: Freisetzungsraten von N_2O , geordnet nach Güllevarianten (Kontrolle, HKG8, WS8, HKG40, WS40) und Art der Messung (Nullmessung, Tag der Gülleausbringung, 1 Tag nach Gülleausbringung und Zwischenmessung). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden manche Ausreißer nicht dargestellt, schwarze Pfeile mit Zahlenwert kennzeichnen jedoch ihre Lage.

Abbildung 16 zeigt die zeitliche Veränderung der N_2O -Flüsse nach der Gülleausbringung über Zeitabschnitte zweier Tage in vier Messkammern. Hier wurden während des ersten Messabschnitts bis sechs Stunden nach der Gülleausbringung ausschließlich negative N_2O -Flüsse gemessen. Diese Beobachtung deckt sich mit den oben beschriebenen Ergebnissen, wo im direkten Anschluss an die Gülleapplikation ebenfalls eine N_2O -Aufnahme festgestellt wurde. Gut 16 Stunden nach der Gülleapplikation konnte bereits eine N_2O -Produktion gemessen werden.

Die Ergebnisse der Gasmessungen unter standardisierten Bedingungen im März 2015 fielen aus unbekannten Gründen untypisch aus: So kam es sofort nach der Gülleapplikation zu einer deutlichen Freisetzung von N_2O und NH_3 ließ sich auch noch 24 Stunden nach der Gülleausbringung feststellen. Aufgrund dieser Abweichungen von den übrigen Ergebnissen wurde von einer weiteren Betrachtung dieser Ergebnisse abgesehen.

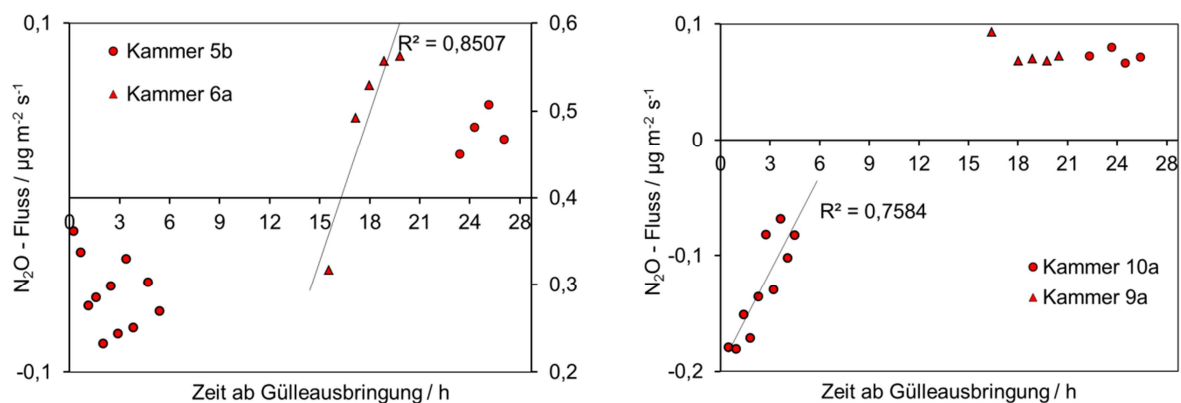


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der N_2O -Flüsse nach der Gülleausbringung über Zeitabschnitte zweier Messtage. Links für die Messkammern 5b (Kontrolle) und 6a (WS8), rechts für die Messkammern 10a (HKG40) und 9a (WS40). Die sekundäre y-Achse im linken Graph bezieht sich auf die Messwerte der Messstelle 6a.

Es hat sich bereits in der ersten Phase des Projekts (Messungen gasförmiger Emissionen aus dem Güllelager) gezeigt, dass die Aufnahme von N_2O nicht von den Kohlebeimischungen beeinflusst wird. In einer weiteren, kontinuierlichen Messreihe über einen Zeitraum von 20 Stunden konnte festgestellt werden, dass der Umschlag von N_2O -Verbrauch zu -freisetzung nach etwa fünf Stunden stattfand (**Abbildung 17**). Für diese Messreihe wurde Gülle ohne Zusatz von Biokohle verwendet.

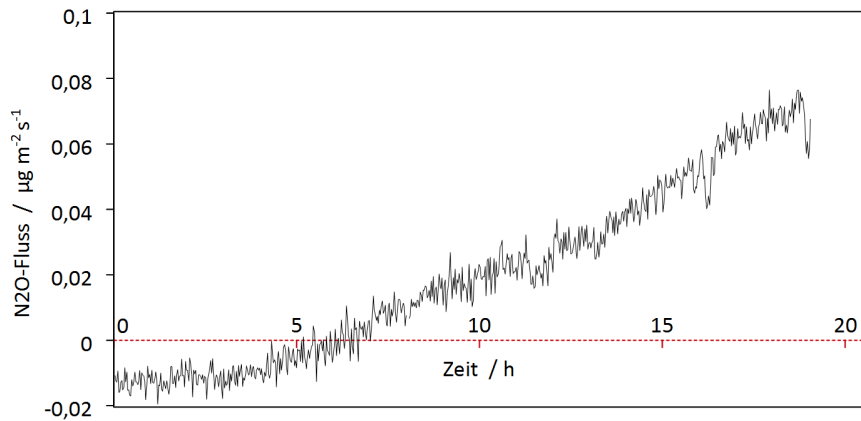


Abbildung 17: Verlauf der N_2O -Freisetzung nach der Gülleapplikation in einer Messkammer über 20 Stunden.

4.5.2 Ammoniak

Ammoniak ließ sich im Freilandversuch stets nur dann nachweisen, nachdem die Gülle frisch ausgebracht wurde. Bereits 24 h später war mit den Proberöhrchen bei einer Nachweisgrenze von 0,25 ppm kein NH_3 mehr nachweisbar. In **Abbildung 18** sind demnach nur die Freisetzungsraten von NH_3 an den Tagen der Gülleausbringung dargestellt.

Der kleinste Median der Ausgasungen von NH_3 wurde mit $1,1 \mu g m^{-2} s^{-1}$ bei der Kontrollvariante ermittelt, während der größte Median mit $2,9 \mu g m^{-2} s^{-1}$ bei der Variante HKG8 festgestellt wurde. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Güllevarianten sind jedoch statistisch nicht signifikant.

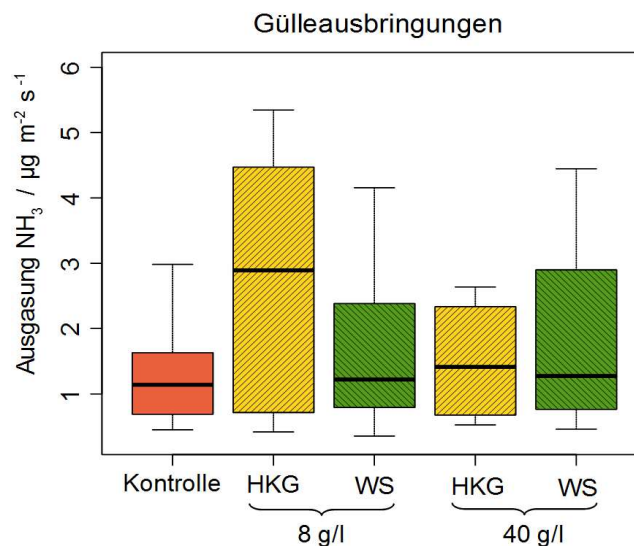


Abbildung 18: Freisetzungsraten von NH_3 , geordnet nach Güllevarianten (Kontrolle, HKG8, WS8, HKG40, WS40) an den beiden Tagen der Gülleausbringung.

In **Abbildung 19** ist die Änderung der NH_3 -Ausgasung über Zeitabschnitte zweier Tage ab dem Zeitpunkt der Gülleausbringung an vier Messstellen dargestellt. Es fällt auf, dass nach der Gülleapplikation innerhalb von knapp 6 Stunden eine starke Abnahme der NH_3 -Freisetzung stattfindet. Gut 15 Stunden nach der Gülleausbringung waren nur noch sehr geringe Flüsse messbar, bevor nach etwa 22 Stunden gar kein NH_3 mehr nachweisbar war.

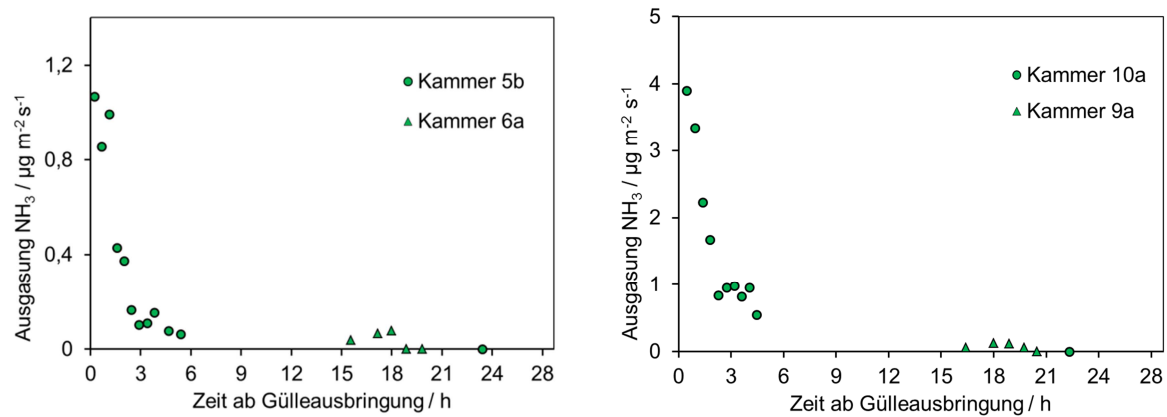


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der NH_3 -Ausgasung nach der Gülleausbringung über Zeitabschnitte zweier Messtage. Links für die Messkammern 5b (Kontrolle) und 6a (WS8), rechts für die Messkammern 10a (HKG40) und 9a (WS40).

Die kumulierten Stickstoffverluste in Form von $\text{NH}_3\text{-N}$ über die ersten vier Stunden nach der Gülleapplikation sind für zwei Messkammern in **Abbildung 20** dargestellt. Bei einem Gesamtstickstoffgehalt von 0,25 % in der Frischmasse der Gülle entsprechen die Verluste im Fall von Kammer 10a (HKG40) 0,81 % des ausgebrachten Gesamtstickstoffs, im Fall von Kammer 5b (Kontrolle) sind es nur 0,18 %.

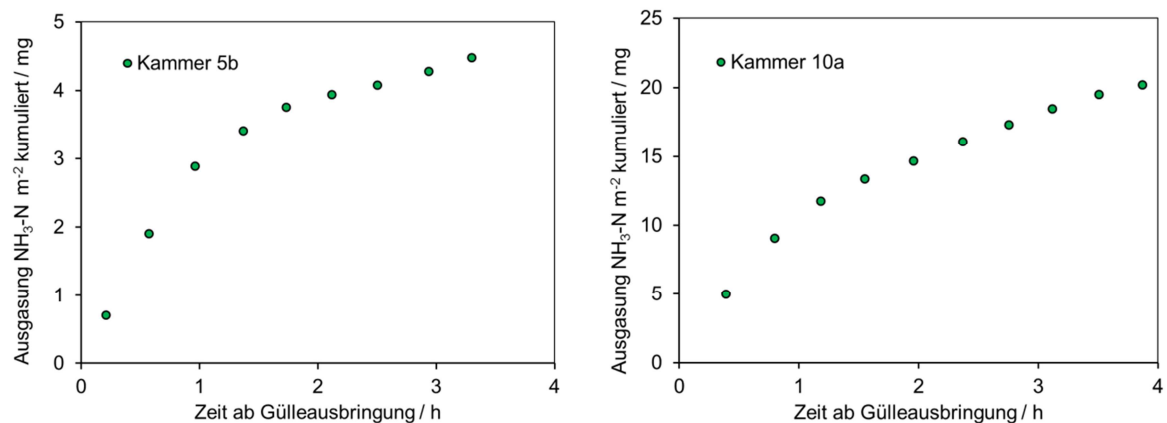


Abbildung 20: Kumulierte $\text{NH}_3\text{-N}$ -Ausgasungen, berechnet aus Messwerten der Kammern 5b (links, Kontrolle) und 10a (rechts, HKG40) über einen Zeitraum von knapp vier Stunden nach der Gülleapplikation.

4.6 Messung von Mineralstickstoffgehalten (NH_4^+ und NH_3^-) im Boden

Beschreibung der Methoden

Auf jeder Versuchsparzelle wurden an zwei zufälligen Punkten Bodenproben aus den Tiefenstufen 0-10 cm und 10-20 cm entnommen. Proben aus gleichen Tiefenstufen, die auf derselben

Parzelle entnommen wurden, wurden zu Mischproben zusammengefügt. In einer 0,0125 mola-
ren Lösung von Calciumchlorid wurden NH_4^+ und NO_3^- aus dem Boden extrahiert. Im Filtrat wur-
de NO_3^- über Kapillarelektrophorese und NH_4^+ photometrisch bestimmt.

Im Zeitraum zwischen Juni 2014 und April 2015 wurden die $\text{N}_{\min}$ -Gehalte vier Mal gemessen.
Davon fand die Analyse im Juni 2014 noch vor der ersten Gülleausbringung statt. Alle weiteren
Analysen wurden jeweils im Zeitraum weniger Wochen nach der ersten, zweiten und dritten
Gülleapplikation durchgeführt. Dabei ist zu erwähnen, dass die vierte Gülleapplikation in den
ausgegrabenen, mit Boden gefüllten Gasmesskammern stattfand. Folglich wurde der Boden für
die vierte $\text{N}_{\min}$ -Bestimmung aus diesen Kammern entnommen.

Ergebnisse

In **Abbildung 21** sind die Mineralstickstoffgehalte in der Tiefenstufe 0-10 cm für die einzelnen
Güllevarianten und Probenahmen (1, 2, 3, 4) dargestellt. Es fällt ein starker Anstieg in den NO_3^- -
N-Gehalten nach der vierten Gülleausbringung auf. Dagegen waren Unterschiede in den
 $\text{N}_{\min}$ -Gehalten vor der ersten Gülleausbringung und der nach danach stattgefundenen Beprob-
ung nicht signifikant. Erst nach der zweiten Gülleausbringung wurde ein signifikanter Anstieg
festgestellt. Unterschiede in den $\text{N}_{\min}$ -Gehalten zwischen den verschiedenen Güllevarianten
(Kontrolle, HKG8, WS8, HKG40, WS40) sind nicht signifikant.

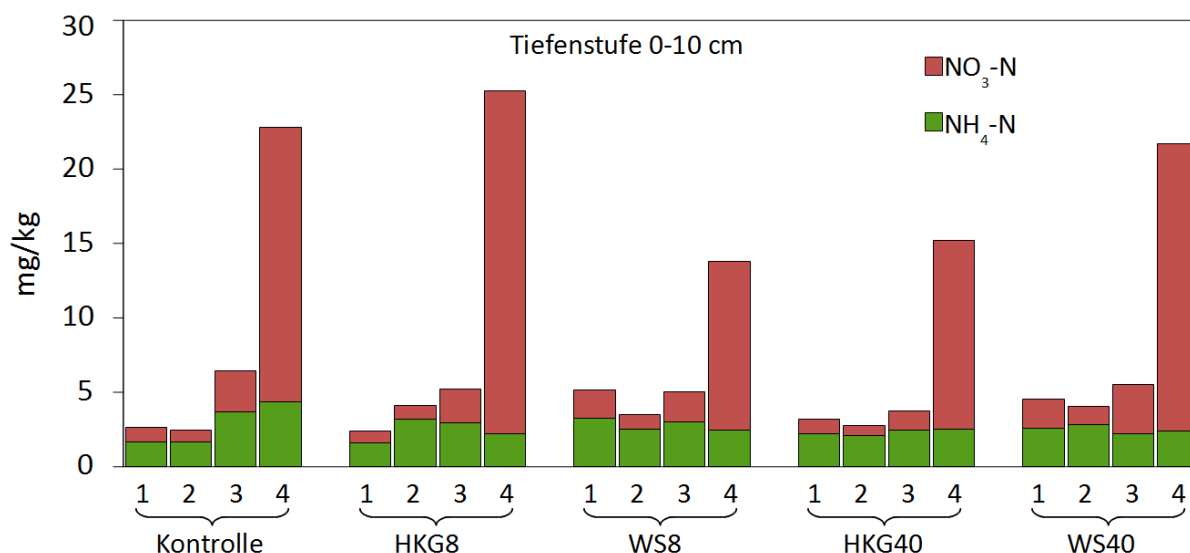


Abbildung 21: Entwicklung der Mineralstickstoffgehalte in der Tiefenstufen 0-10 cm über alle Messungen (1 = vor Gülleausbringung, 2 = nach erster Gülleausbringung, 3 = nach zweiter Gülleausbringung, 4 = nach dritter Gülleausbringung) und Güllevarianten (Kontrolle, HKG8, WS8, HKG40, WS40).

Abbildung 22 zeigt die Entwicklung der $\text{N}_{\min}$ -Gehalte in der Tiefenstufe 10-20 cm. Auch hier
war nach der dritten Gülleapplikation ein starker Anstieg der NO_3^- -N-Gehalte auffällig. Alle Werte
sind jedoch weit geringer als in der darüberliegenden Tiefenstufe.

Erst nach der dritten Gülleausbringung konnte in der Tiefenstufe 10-20 cm ein signifikanter An-
stieg der $\text{N}_{\min}$ -Gehalte festgestellt werden, ausgelöst durch die hohen NO_3^- -N-Gehalte. Dagegen
sind Unterschiede zwischen den verschiedenen Güllevarianten nicht signifikant.

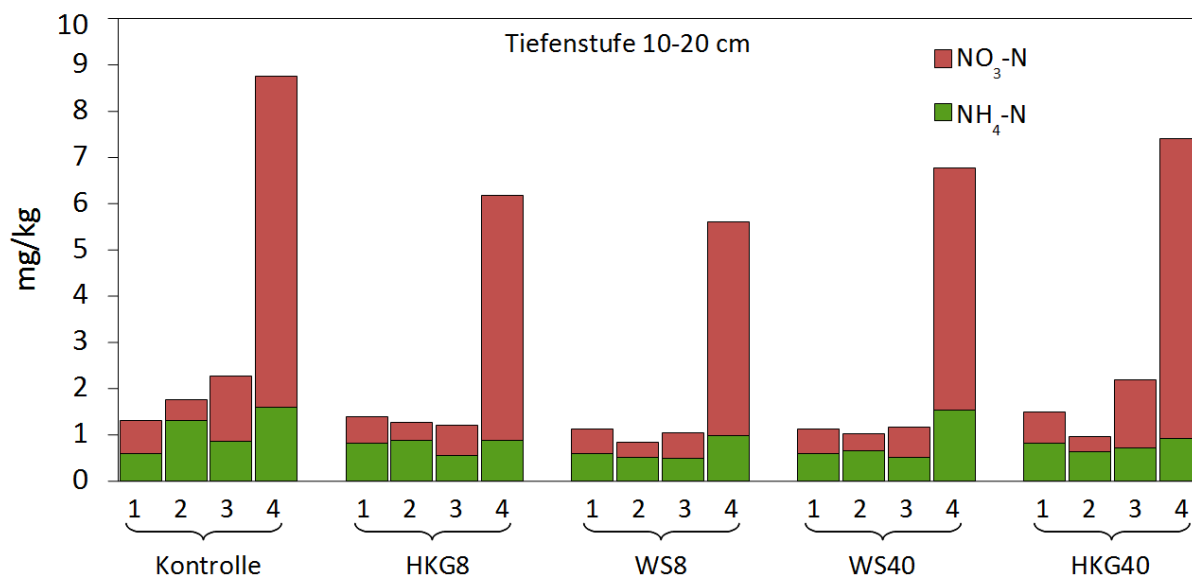


Abbildung 22: Entwicklung der Mineralstickstoffgehalte in der Tiefenstufen 10-20 cm über alle Messungen (1 = vor Gülleausbringung, 2 = nach erster Gülleausbringung, 3 = nach zweiter Gülleausbringung, 4 = nach dritter Gülleausbringung) und Güllevarianten (Kontrolle, HKG8, WS8, HKG40, WS40).

5 Diskussion

5.1 Gasförmige N-Emissionen und Verluste in gelöster Form

In vielen Versuchen wurden nach Biokohleapplikation verringerte N₂O-Emissionen festgestellt. Cayuela et al. (2013) [Ref. 19, 20] kamen nach der Analyse von 261 Versuchen aus 30 publizierten Arbeiten aus den Jahren 2007 bis 2013 zu dem Ergebnis, dass das Potential von Biokohle zur Minderung der N₂O-Freisetzung von einer Vielzahl an Faktoren abhängt. Als entscheidende Einflussgrößen werden u. a. Kohlemenge, Ausgangsmaterial der Kohlen, Eigenschaften von Boden und Kohle und C/N-Verhältnis der Kohlen genannt. Oftmals wurden verringerte N₂O-Emissionen nach Einarbeitung von Biokohle in den Boden beobachtet oder wenn die Versuche unter Laborbedingungen stattfanden. Dagegen existieren kaum Erkenntnisse aus sehr praxisnahen Versuchen, wo Biokohle in Kombination mit Gülle nur oberflächlich auf Grünland ausgebracht wurde.

Erst Schimmelpfennig et al. (2014) [Ref. 2] und Angst et al. (2014) [Ref. 21] haben Daten zum Einsatz von Biokohle in Kombination mit Gülle auf Grünland geliefert. Bei Angst et al. konnte keine Verringerung der N₂O-Emissionen nach Einsatz von 150 m³ Gülle mit 20 t Biokohle/ha festgestellt werden [Ref. 21]. Gleiches gilt für Schimmelpfennig et al. (2014), die in ihrem Feldversuch 9,3 t Biokohle mit 40 m³ Gülle/ha verwendeten [Ref. 2]. Verhoeven & Six (2014) [Ref. 6] stellten durch den Einsatz von Pflanzenkohlen ohne Gülle in einem Weinberg, im Vergleich zur Kontrolle, sogar erhöhte N₂O-Emissionen fest.

Die Heterogenität bezüglich der Versuchsdesigns und Ausgangsbedingungen (Kohlearten und -mengen, Labor oder Freiland, Kohle in Gülle oder nicht etc.) aller gesichteten Arbeiten ist groß und lässt folglich nur schwer einen Vergleich von Ergebnissen zu. Insbesondere weil im vorliegenden Versuch weit geringere Kohlemengen auf der Grünlandfläche verwendet wurden, als in anderen Versuchen. Dabei bleibt jedoch zu bedenken, dass es durch die zwei Mal jährlich stattfindende Gülleausbringung zu einer Akkumulation von Kohle kommen wird. Bei 40 g Biokoh-

le pro Liter Gülle hätten sich nach 10 Jahren 8 t Kohle akkumuliert, wenn man davon ausgeht, dass kein Abbau derselben stattfindet. Wird diese im Laufe der Zeit durch biotische und abiotische Prozesse in den Boden eingearbeitet, wäre es denkbar, dass sichtbare Kohleeffekte auftreten. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem untersuchten Standort im Unteribental um einen stickstoffarmen Standort handelt. Dies hat zur Folge, dass Stickstoff nach der Gülleapplikation schnell durch Pflanzen aufgenommen wird. In **Tabelle 9** findet sich eine Übersicht über die Ergebnisse vorhandener Arbeiten zum Einsatz von Biokohlen. Inwiefern sich Biokohlen als Boden- oder Gülleadditiv zu einer Verringerung von gasförmigen oder gelösten Emissionen eignen, lässt sich beim derzeitigen Wissensstand nicht verallgemeinern.

Tabelle 9: Vergleich des Einflusses von Biokohlen auf die Gasflüsse von N_2O und NH_3 in mehreren Veröffentlichungen und der vorliegenden Arbeit. Verglichen werden Laborstudien und Freilandversuche auf landwirtschaftlichen Flächen mit verschiedenen Nutzungsformen. Kohle- und Güllemengen unterscheiden sich zwischen den verschiedenen Studien stark.

Autoren/Arbeit	Ortsangabe zum Versuch	Kohle [t/ha]	Gülle [m^3 /ha]	Auswirkung auf N_2O -Fluss?*	Auswirkung auf NH_3 -Fluss?*
Schimmelpfennig et al. (2014)[Ref. 2]	Labor	9,3	40	54 % geringer	nein
Bruun et al. (2012)[Ref. 3]	Labor	2-6 g/200 g Boden	2,9 ml/200 g Boden	47 % geringer	NA**
Jordan et al. (2015)[Ref. 5]	Labor	3	7,38	nein	nein
Karhu et al. (2011)[Ref. 23]	Weizenfeld	9	keine	nein	NA**
Zhang et al. (2011)[Ref. 24]	Maisfeld	20 u. 40	keine	11-42 % geringer	NA**
Schimmelpfennig et al. (2014)[Ref. 2]	Grünland	9,3	190 über 1,5 Jahre	nein	NA**
Angst et al. (2014)[Ref. 21]	Grünland	5,7 u. 18,8	150	nein	NA**
Zhang et al. (2010)[Ref. 4]	Reisfeld	10 u. 40	keine	40-51% geringer	NA**
Verhoeven & Six (2014)[Ref. 6]	Weinberg	10	keine	ca. 2-3 mal höher	NA**
Watanabe et al. (2014)[Ref. 25]	Acker	20	10	nein	NA**
vorliegende Arbeit	Grünland	0,08 u. 0,4	10	nein	nein

* im Vergleich zur Kontrolle ohne entsprechende Biochar- oder Biochar-Güllebehandlung.

** wurde nicht untersucht.

5.1.1 Gasförmige N-Emissionen

Den Einflussfaktor Biokohle zunächst außer Acht lassend konnten sowohl bei der Güllelagerung als auch nach der Gülleapplikation im Freiland eindeutig negative N_2O -Flüsse nachgewiesen werden, die in der Literatur so noch nicht beschrieben sind. Dieses Phänomen, unabhängig von den verschiedenen Kohleadditiven, ist durch bei der Denitrifizierung ablaufende Prozesse zu erklären. Hierbei wird unter anaeroben Bedingungen NO_3^- durch heterotrophe Bakterien über NO_2^- , NO und N_2O zu N_2 reduziert. Wenn jedoch kein oder nur wenig NO_3^- zur Verfügung steht, wie es bei den verwendeten Güllen der Fall war, kann atmosphärisches N_2O als alternativer Elektronenakzeptor dienen, das dann zu N_2 reduziert wird. In der Folge lässt sich eine Abnahme der N_2O -Konzentration in der Messkammer beobachten. Dies ist solange der Fall, bis durch Aus-

trocknung der Gülle bzw. durch Bildung einer abschirmenden Oxidschicht auf der Gülle kein weiteres N_2O mehr aufgenommen werden kann.

Nach Zusatz von Biokohle konnten weder bei der Güllelagerung noch nach der Gülleapplikation im Freiland eindeutig auf die Biokohlezusätze zurückführbare Verringerungen in der N_2O und NH_3 -Freisetzung festgestellt werden. Bei der Grünlandanwendung könnte eine mögliche Begründung die im Vergleich zu anderen Versuchen sehr geringen Kohlemengen darstellen. Darüber hinaus kann die Oberfläche von Biokohlen, abhängig von Ausgangsmaterial und Herstellungstemperatur sehr unterschiedlich groß sein. Da eine Oberflächenbestimmung der in diesem Projekt verwendeten Kohlen nicht stattfand, kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie viel potentieller Porenraum zur Fixierung der untersuchten Verbindungen überhaupt zur Verfügung stand. Auf der anderen Seite beinhaltete der Versuch im Güllelager Varianten mit sehr hohen Applikationsmengen. So wiesen die Ansätze mit 40 g Kohle pro Liter Gülle sogar eine sehr zähflüssige Konsistenz auf. Dass dennoch gleiche N_2O und NH_3 -Freisetzungen bzw. Verbräuche festgestellt wurden wie bei Gülle pur, war überraschend.

5.1.1.1 Lachgas (N_2O)

Die wichtigsten Prozesse für die Entstehung von N_2O sind Nitrifizierung und Denitrifizierung [Ref. 26]. Bei der Nitrifizierung wird unter aeroben Bedingungen NH_4^+ über Nitrit (NO_2^-) zu NO_3^- oxidiert. Als Nebenprodukt bei der Oxidation von NH_4^+ zu NO_3^- entsteht N_2O , das in die Atmosphäre gelangen kann. Bei der Denitrifizierung wird unter anaeroben Bedingungen NO_3^- meist durch heterotrophe Bakterien über NO_2^- , NO und N_2O zu N_2 reduziert. Auch bei dieser Reaktion kann das Zwischenprodukt N_2O in die Atmosphäre entweichen. NO_3^- dient bei der Denitrifizierung als Elektronenakzeptor für die Mikroorganismen, während organisch gebundener Kohlenstoff als Elektronendonator dient [Ref. 27].

Obwohl für die im Winter 2013/14 stattgefundenen Messungen der Gasfreisetzung aus den Lagerbehältern mit 50 bzw. 200 g Biokohle pro Liter Gülle relativ große Kohlemengen eingesetzt wurden, konnten keine Unterschiede in den N_2O -Flüssen im Vergleich zur Kontrollvariante ohne Kohlebeimischung festgestellt werden. Gleiches gilt für die im April 2015 durchgeführten Messungen mit jeweils 8 und 40 g Holzkohlegrus- bzw. Weinstockkohlebeimischung. Ein großes Problem bei diesen Messungen war die Inhomogenität Gülle, die sich durch sehr unterschiedliche N_2O -Flüsse bereits vor Zugabe der Kohleadditive bzw. bei den Kontrollvarianten zeigte. Durch die Inhomogenität kam es nach Zugabe der Kohle möglicherweise zu einer Überdeckung eventueller, schwach ausgeprägter Kohleeffekte. Aus diesem Grund wäre es ratsam gewesen, die Gülle vor der Abfüllung in die Lagerbehälter zu homogenisieren. Jedoch wäre durch diese Maßnahme die Praxisnähe des Versuchs verloren gegangen.

Das Ausbleiben messbarer Kohleeffekte nach der Gülleausbringung im Freiland kann möglicherweise mit der sehr großen Komplexität der Vorgänge, die zur N_2O -Freisetzung bzw. -aufnahme führen, erklärt werden. So haben z.B. Jahreszeit, Bodenfeuchte, Temperatur und Sauerstoffverfügbarkeit einen großen Einfluss auf die N_2O -Flüsse aus- und in den Boden. Verringerte N_2O -Emissionen infolge von Biokohle-Anwendung wurden daher oft nur unter Laborbedingungen nachgewiesen (vgl. **Tabelle 9**). Die in der vorliegenden Arbeit fehlenden Effekte auf die N_2O -Flüsse durch die verschiedenen Kohlezusätze decken sich mit den Ergebnissen der Freilandversuche von Schimmelpfennig et al. (2014) [Ref. 2] und Angst et al. (2014) [Ref. 21]. Letztgenannte Autoren nennen die räumliche Variabilität der Versuchsfläche als mögliche Ursache. Durch sie können Unterschiede in den N_2O -Emissionen maskiert werden. Zahlreiche andere Autoren [Ref. 28]–[Ref. 31] hatten in Feldversuchen aus den gleichen Gründen Probleme, N_2O -Flüsse zu interpretieren. Außerdem konnten sich durch die nur oberflächliche Gülle- und Kohleapplikation kei-

ne Wechselwirkungen zwischen Bodenmatrix, Mikroorganismen und Kohle ausbilden, die möglicherweise in anderen Versuchen zu verringerten N_2O -Ausgasungen führten.

Durch sehr unterschiedliche Ergebnisse der Gasmessungen an gleichen Tagen auf gleichen Versuchspartzen in der vorliegenden Arbeit bestätigte sich eine hohe Variabilität der Versuchsfläche auf kleinem Raum mehrfach. Als Ursache kommt lokale Bodenverdichtung durch die jährlich dreimalig stattfindende Mahd mit Traktoren sowie durch Viehtritt während der Beweidung in Betracht. Dadurch kommt es zu sehr ungleichmäßig verteilten Sauerstoffverfügbarkeiten bzw. Redoxbedingungen im Boden. Dementsprechend laufen die beiden N_2O -produzierenden Prozesse der Nitrifizierung und Denitrifizierung kleinräumig sehr unterschiedlich stark ab. Zudem bewirken punktuelle Kot- und Urineinträge der Tiere eine ungleichmäßige Verteilung von NH_4^+ und NO_3^- - die Ausgangsstoffe für Nitrifizierung und Denitrifizierung - auf der Fläche. Neben dieser räumlichen Variabilität machten sich zwischen einzelnen Messtagen jahreszeitlich- bzw. witterungsbedingte Faktoren bemerkbar. Diese können sogar stärker ins Gewicht fallen als beispielsweise düngerinduzierte Emissionen [Ref. 26].

Die Kombination oben genannter Faktoren, in Verbindung mit den im Vergleich zu anderen Arbeiten sehr geringen Kohlemengen, hat möglicherweise zu einer Maskierung eventueller Kohleeffekte auf die N_2O -Flüsse geführt. Der Einfluss der Biokohlen war somit bestenfalls schwach ausgeprägt.

5.1.1.2 Ammoniak (NH_3)

Durch die Hydrolyse von in der Gülle enthaltenem Harnstoff entstehen unter Einwirkung des in fast allen Bakterien und Pflanzen gebildeten Enzyms Urease CO_2 , NH_4^+ und OH^- . NH_4^+ dissoziiert unter alkalischen Bedingungen (bis $\text{pH} > 7,5$), wie sie in der Gülle vorliegen, zu H^+ und NH_3 [Ref. 32]. Letzteres entweicht durch Diffusion aus der flüssigen Phase der Gülle in die Atmosphäre.

Die Messung der NH_3 -Freisetzung aus den Lagerbehältern vor der Beimischung der Kohlen ergab im Vergleich zu N_2O ein einheitlicheres Bild. Geringe Schwankungen der Messwerte deuten darauf hin, dass sich die Inhomogenität der Gülle in den verschiedenen Lagerbehältern weniger auf die NH_3 -Ausgasung auswirkt, als auf die N_2O -Flüsse. Daher kann bei der Betrachtung der Ergebnisse der NH_3 -Freisetzung aus den fünf Lagerbehältern davon ausgegangen werden, dass die Füllungen homogen waren.

Vor diesem Hintergrund ist der Vergleich der NH_3 -Ausgasungen vor der Beimischung der Kohleadditive mit der NH_3 -Ausgasung eine Woche nach der Kohlebeimischung gut möglich. Sehr ähnliche Messwerte über alle Güllevarianten hinweg deuten darauf hin, dass keine Kohleeffekte vorliegen.

Im Freilandversuch ist die Freisetzung von NH_3 im Gegensatz zu der von N_2O , das im Boden auch ohne Gülleeinfluss stets durch mikrobielle Prozesse produziert oder konsumiert wird, ausschließlich auf den Einsatz der Gülle zurückzuführen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Maskierung von denkbaren Kohleeffekten durch parallel ablaufende, NH_3 -bildende Prozesse nicht stattfand. Somit wäre ein Einfluss der Kohlen auf die NH_3 -Ausgasung auszuschließen. Diese Annahme lässt sich anhand der Ergebnisse der Laborversuche von Schimmelpfennig et al. (2014) [Ref. 2] und Jordan et al. (2015) [Ref. 5] bestärken. Hier wurden ebenfalls keine Effekte von Biokohle bzw. Aktivkohle in Kombination mit Schweinegülle bzw. Ziegenmist auf die NH_3 -Ausgasung nachgewiesen. Möglicherweise hätten Biokohlen mit saurem pH-Wert zu verringerten NH_3 -Emissionen führen können, da eine Absenkung des pH-Werts in Richtung 7,5 zu einer langsamer ablaufenden Harnstoffhydrolyse führt [Ref. 33].

Festgestellte nicht signifikante Unterschiede in der NH_3 -Freisetzungsrates im Freilandversuch können am ehesten durch eine nicht vollkommen gleichmäßige Verteilung der Gülle in den Messkammern erklärt werden. Durch sie kann die Größe der Kontaktfläche von Gülle und Luft stark variieren, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Bodens bzw. der darauf befindlichen Vegetation. Die Größe dieser Kontaktfläche ist maßgeblich für die Freisetzungsrates von NH_3 , da durch sie mitbestimmt wird, wie schnell NH_3 aus der flüssigen Phase der Gülle in die Umgebungsluft diffundieren kann.

5.1.2 N-Verluste in gelöster Form

Es wurde keine signifikante Verringerung der $\text{N}_{\min}$ -Gehalte zwischen den verschiedenen mit Biokohle-Gülle-Gemisch behandelten Parzellen und den Kontrollparzellen festgestellt. Auch Angst et al. [Ref. 21] konnten durch Biokohleadditive in Gülle keine Verringerung der kumulierten NO_3^- - und NH_4^+ -Verluste über ein Jahr hinweg nachweisen. Dagegen stellten Bell and Worrall (2011) [Ref. 34] durch die Zugabe von 87,5 t Holzkohle/ha zu einem Boden in England eine verringerte NO_3^- -Auswaschung fest, möglicherweise verursacht durch die Fixierung von NH_4^+ und eine daraus resultierende gehemmte Nitrifizierung. Es ist zu jedoch bedenken, dass die verwendeten Kohlemengen bis zu 1000-mal höher waren, als in der vorliegenden Arbeit.

Durch den rein oberflächlichen Auftrag der Gülle und der darin enthaltenen Kohle kann nur zu Beginn eine Fixierung von in der Gülle enthaltenem $\text{N}_{\min}$ stattgefunden haben. Sobald es z.B. durch langanhaltende Niederschläge zu einer Mobilisierung des gebundenen NO_3^- und NH_4^+ kommt, ist eine erneute Aufnahme durch die Kohle unwahrscheinlich, da ein direkter Kontakt der Kohlepartikel mit der Bodenlösung und darin enthaltenen Ionen nicht gegeben ist. Außerdem ist fraglich, inwiefern Pflanzkohle überhaupt in der Lage ist, NO_3^- - und NH_4^+ -Ionen zu fixieren. Bei der Untersuchung 13 verschiedener Biokohlen wiesen Yao et al. (2012) [Ref. 35] nur bei vier Kohlen eine schwache Fähigkeit zur NO_3^- -Aufnahme aus einer wässrigen Lösung nach. Dagegen wurde NH_4^+ von neun der 13 Kohlen aufgenommen. Allerdings war die Fixierung mit maximal 0,61 mg NH_4^+ -N/g Kohle so gering, dass in vorliegendem Versuch durch 40 g Kohle unter Annahme dieses Werts maximal 24,4 mg NH_4^+ -N/l Gülle aufgenommen werden könnten. Somit erscheint das Potential zur NH_4^+ -Fixierung angesichts von NH_4^+ -N-Gehalten von rund 800 mg/l in der verwendeten Gülle eher gering. Fraglich ist allerdings, inwiefern die Ergebnisse von Yao et al. (2012) auf die vorliegende Arbeit übertragbar sind. So wäre es denkbar, dass Biokohlen bei weit höheren NH_4^+ -Konzentrationen, wie sie in der verwendeten Gülle vorliegen (vgl. **Tabelle 5**), ein stärkeres Potential zur NH_4^+ -Aufnahme ausbilden, als in genanntem Versuch. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Adsorption eines Stoffes durch Kohle stärker ausfällt, wenn die Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes höher ist [Ref. 36]. Die relativ geringe Zunahme der $\text{N}_{\min}$ -Gehalte zwischen erster und dritter Probenahme ist mit einer raschen N-Aufnahme durch die Vegetation zu erklären, bedingt durch Stickstoffarmut auf dem Standort. Die Tatsache, dass in der Tiefenstufe 10-20 cm bis zur dritten Probenahme keine signifikante Erhöhung der $\text{N}_{\min}$ -Gehalte feststellbar war, spricht dafür, dass es bereits im Oberboden, dem Bereich der größten Wurzeldichte, zu einer N-Aufnahme kam. Die deutliche Zunahme der NO_3^- -Gehalte bei der $\text{N}_{\min}$ -Bestimmung nach der dritten Gülleapplikation ist durch das Ausgraben der Gasmesskammern mit dem darin befindlichen Boden im März 2015 zu erklären. Dies führte zum Absterben von Pflanzenteilen, infolge dessen NH_4^+ als erstes Abbauprodukt der mikrobiellen Zersetzung durch Nitrifizierung zu NO_3^- abgebaut wurde. Zusätzlich bewirkte das Absterben der Vegetation, dass NO_3^- nicht mehr durch Wurzeln aufgenommen wurde.

5.2 Ausgangsstoff Kohle und Kohleinhaltstoffe

Adsorptive Eigenschaften von Kohlen hängen stark mit der Biomasse und der Herstellungsweise zusammen. Aktivkohlen, die für ihre besonders hohe Adsorptionsfähigkeit bekannt sind, werden zur Oberflächenvergrößerung und Steigerung der Adsorptionskraft einer besonderen Herstellungsweise unterzogen, wobei oft bis zu 1000° C heißer Dampf eingesetzt wird. Die beiden hier verwendeten Kohlen wurden direkt nach der Herstellung nur mit Wasser abgelöscht, von der keine zusätzliche Oberflächenerweiterung zu erwarten ist. Die Tatsache, dass HKG-Kohle in manchen Tests etwas „bindiger“ für andere Stoffe reagierte als WS-Kohle (**Abbildung 4** Geruchstest), könnte aber mit verändertem Bindeverhalten durch Temperaturunterschiede bei der Herstellung begründet werden. Im Brennraum des Holzvergasers herrschen meist höhere Temperaturen als beim BiGchar-Verfahren.

Ob die **Partikelgröße** der Kohlen einen Einfluss auf die verschiedene Bindigkeit hatte, kann nicht gesagt werden. Die grobkörnige WS-Kohle (**Abbildung 1**) wurde nur für den Pflanzenwachstumstest auf eine ähnliche Partikelgröße wie bei HKG gebracht, sodass ein direkter Vergleich von fein- und grobkörniger WS-Kohle möglich gewesen wäre. Dort aber war der Gülle-Düungeeffekt so dominierend, dass keine Schlüsse bezüglich der Partikelgröße gezogen werden konnten. Es ist denkbar, dass feiner gemahlene Kohle gerade für zähe Flüssigkeiten wie Gülle besser zugänglich ist, sodass sich „Kontaktflächen“ bilden, während größere Kohlebrocken weniger gut durchdrungen werden.

PAK-Werte sind gelegentlich auch bei Holzvergasersystemen Thema, wo die Gewinnung des Synthesegases erstes Ziel ist. Die Bildung von PAK ist von vielen Faktoren abhängig (Temperatur, Feuchte, Luftfluss im System usw.), sodass sich beispielsweise Änderungen der Holzfeuchte schnell auswirken können. Sollen Kohlechargen für Bodenzwecke oder Tierernährung verwendet oder an Dritte weitergegeben werden, müssen PAK-Gehalte durch entsprechende Kontrollen im Jahresverlauf überprüft werden. PAK sind wie Dioxine schwer in der Umwelt abbaubar und können sich im Körper anreichern und dort die Entwicklung von Geweben schädigen.

Ob die Beobachtung, dass **WS-Kohle** im Regenwurmvermeidungstest besser abschnitt als **HKG-Kohle**, in direktem Zusammenhang mit dem unterschiedlichen PAK-Gehalt steht, ist unklar. Da sich die Sinnesorgane von Regenwürmern wie beim Menschen nach Geruchs- und Geschmacks-komponenten ausrichten und die vermehrte Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe auch von verbranntem Gebratenem bekannt ist, wäre ein Zusammenhang denkbar.

Auffallend war die **Bevorzugung** der Würmer für die Gülle-Testseite mit Kohle (**Abbildung 2**). Ähnliches war schon für andere organische Dünger beobachtet worden, wenn diese mit Kohle vermischt waren. Kompost, der aus einer Ko-Kompostierung mit Kohle hervorgegangen war und einem Regenwurmvermeidungstest unterzogen wurde, erwies sich ebenfalls als attraktiver für die Würmer als zeitgleich hergestellter Kompost desselben Ausgangsmaterials ohne Kohle [Ref. 37].

5.3 Wirtschaftlichkeit

Die nur ein Jahr verfolgten Stoffflüsse nach Gülleauftrag auf Grünland lassen keinen Schluss auf eine veränderte Dünger-Effizienz von Gülle durch WS- oder HKG-Kohle zu. Der jetzige Kohleauftrag entspricht einer Aufbringungsmenge von nur 0,08 t/ha beziehungsweise 0,4 t/ha. Bei jährlich wiederholten Düngergaben könnte die zukünftige Entwicklung jedoch anders sein. Bei kumulierendem Kohleauftrag und stärkerer Einarbeitung der Kohlen in den Boden wären möglicherweise andere Effekte denkbar.

Die Vorteile einer Geruchsreduktion von Gülle unter Kohlezusatz liegen auf der Hand. Für einen Betrieb mit Tierzucht und Gülledüngung könnte dies eine wichtige Maßnahme sein, eine stärkere Akzeptanz bei der Bevölkerung zu erreichen. Die wirtschaftliche Seite hängt stark von den Kosten für die Kohle ab, die Anwendung selbst ist wenig aufwendig. Kostengünstig ist natürlich die Eigenverwendung von Kohle aus dem betriebseigenen Holzvergaser (bei gleichzeitig niedrigem Rinderbesatz und Gülleaufkommen), ist jedoch eher ein Einzelfall. Für den Zukauf von Kohle spielt der Kohlepreis eine wichtige Rolle. Wenn auch schon geringe Kohlegaben von 4 – 8 kg/m³ Gülle ausreichen, um schlechte Gerüche einzudämmen, wäre bei einem Bestand von 240 Rindern und 3500 m³ Gülle pro Jahr mit einem finanziellen Einsatz von 4.000 - 12.000 Euro jährlich zu rechnen. Bei einer rein geruchsmotivierten Kohle-Anwendung wäre der Fall denkbar, die Güllebehandlung auf die Güllemenge zu beschränken, die auf Flächen in engerer Siedlungsnähe gelangt. Die Extrabehandlung würde ein zweites Güllelager und organisatorischen Aufwand bedeuten.

In den letzten Jahren wurde eine weitere Bedeutung von Pflanzenkohle bekannter, nämlich für die Tiergesundheit und Tierernährung. Die Kohle kann in der Stalleinstreu und im Tierfutter mitverwendet werden. Nach Anwendererfahrung von Betrieben und laut Aussagen von Veterinärmedizinern trägt sie zu einer besseren Tiergesundheit bei [Ref. 38]. Insofern kann sich der Wert von Pflanzenkohle für einen Viehbetrieb sehr schnell steigern.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Seit einigen Jahren werden vermehrt Maßnahmen zur Eindämmung von Stickstoffverlusten in der Landwirtschaft gesucht. Stickstoff geht als gelöste oder gasförmige Verbindung nicht nur dem Betrieb als wertvoller Dünger verloren, sondern kann als Lachgas zu einem der klimaschädlichsten Emissionen werden. In einem praxisorientierten Versuch auf einem Schwarzwaldhof mit Rinderhaltung wurden Pflanzenkohlen (Holzvergaserkohle und Weinstockkohle aus mobiler Pyrolyse) in einer niedrig- und einer hochdosierten Variante als Zusatzmittel im Güllelager eingesetzt. Es wurden jeweils 8 und 40 g Kohle pro Liter Rindergülle verwendet. Die Güllevarianten mit und ohne Kohle wurden im Folgejahr zu 10 m³/ha auf Grünland ausgebracht. Es erfolgten Messungen gasförmiger (Lachgas, Ammoniak) und gelöster Stickstoffemissionen (Nitrat, Ammonium) während der Lagerung und nach Ausbringung der Gülle. Die Aufnahmen wurden ein Jahr nach der Grünlandausbringung abgeschlossen.

Überraschend war zunächst die Beobachtung eines deutlichen Lachgas-Verbrauchs, das heißt Aufnahme von Lachgas aus der Atmosphäre durch die Gülle direkt nach der Ausbringung. Wie Labor- und Freilandmessungen zeigten, waren bezüglich der Ausgasung von Stickstoffverbindungen aus dem Güllelager und aus Grünland nach Gülleauftrag keine nennenswerten Unterschiede festzustellen. Über das Beobachtungsjahr hinweg war auch keine Verringerung der kumulierten Nitrat- und Ammoniumverluste aus dem Boden feststellbar.

Die Diskrepanz dieses ersten Ergebnisses zu anderen Studien, die veränderte Stoffflüsse bezüglich verschiedener Stickstoffverbindungen durch Holzkohle-Zusätze im Boden beobachtet hatten, könnte zum Teil mit der nur sehr geringen Kohlemenge im ersten Jahr des Gülleauftrags erklärt werden. Zudem war der Auftrag im ersten Jahr nur oberflächlich, sodass der weitere Einbau in den Boden erst allmählich von staten geht. Eventuell sind Unterschiede erst nach mehreren

Folgejahren mit jährlichem Gülle-Kohleauftrag messbar. Für eine genauere Erfassung wären zudem stärker standardisierte Flächen nötig.

Ein Indiz dafür, dass Stickstoffverbindungen aus Rindergüllen von Kohlen adsorbiert werden, ergab sich aus Gehaltsanalysen verschiedener Kohle-Gemische älteren und jüngeren Datums. Die Anwesenheit von Kohle führte in allen Fällen zu einem etwas höheren Ammoniumverbleib in der Ausgangsgülle.

Die Untersuchungen auf mögliche Schadstoffe in der Kohle erbrachte keine Schwermetall- oder Dioxin/PAK-Belastungen. Für Holzvergaserkohle zeigte sich in mehreren Chargen der vergangenen Jahre ein einzeln erhöhter PAK-Wert. Hinsichtlich der Verträglichkeit für Pflanze und Tier (Ökotoxtests mit Pflanzen und Regenwürmern) zeigten die Kohlen beziehungsweise deren Mischungen mit Gülle keine Auffälligkeiten. Gülle mit Kohle wird von Regenwürmern offenbar attraktiver gefunden als Gülle ohne Kohle.

Der Geruchstest zeigte die deutlichsten Effekte ausgehend von Kohle. Geruchskomponenten, die hier eine Rolle spielen, sind flüchtige organische Verbindungen. Wie sich aufgrund einer Befragung mit Blindgeruchsprobe zeigte, kann ein Kohlezusatz von nur 8 g pro Liter Gülle eine Geruchsminderung um bis zu 40 % hervorrufen.

Für den Landwirt kann die Geruchsminderung durch Kohle je nach urbaner Lage seiner Flächen zu einer besseren gesellschaftlichen Akzeptanz führen. Da in einem gewissen Maß auch düngerwirksame Stoffe wie Ammonium gebunden werden, kann es auch Vorteile für die Nährstoffeffizienz aus Wirtschaftsdüngern geben, jedoch nur solange dieser mobile Stickstoff Pflanzen zugänglich ist. Wenn auf lange Sicht mit bodenverbessernden Wirkungen zu rechnen ist, kann die Eigenverwendung von Kohlegrus aus Holzvergasern oder mobilen Quellen eine günstige Maßnahme für den Stoffkreislauf vor Ort sein, ist jedoch nur dann zulässig, wenn die verwendete Charge keine Belastungen enthält.

Anhang: Bildtafeln 1 und 2

Literaturliste / References

- [1] Schmidt, Osterburg und Laggner (2007) Datenauswertung zur Quantifizierung diffuser Stickstoffemissionen aus der Landwirtschaft im Rahmen des Projekts „Integriertes Monitoring des chemischen Zustandes des Grundwassers“ in Niedersachsen. Arbeitsberichte des Bereichs Agrarökonomie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
- [2] S. Schimmelpfennig, C. Müller, L. Grünhage, C. Koch, and C. Kammann, “Biochar, Hydrochar and Uncarbonized Feedstock Application to Permanent Grassland—Effects on Greenhouse Gas Emissions and Plant Growth,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 191, pp. 39–52, Apr. 2014.
- [3] E. W. Bruun, D. Müller-Stöver, P. Ambus, and H. Hauggaard-Nielsen, “Application of Biochar to Soil and N₂O Emissions: Potential Effects of Blending Fast-Pyrolysis Biochar with Anaerobically Digested Slurry,” *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 62, no. 4, pp. 581–589, Aug. 2011
- [4] A. Zhang, L. Cui, G. Pan, L. Li, Q. Hussain, X. Zhang, J. Zheng, and D. Crowley, “Effect of Biochar Amendment on Yield and Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice Paddy from Tai Lake Plain, China,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 139, no. 4, pp. 469–475, Dec. 2010

- [5] G. Jordan, M. Predotova, M. Ingold, S. Goenster, H. Dietz, R. G. Joergensen, and A. Buerkert, "Effects of Activated Charcoal and Tannin added to Compost and to Soil on Carbon Dioxide, Nitrous Oxide and Ammonia Volatilization," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 178, pp. 218–228, 2015
- [6] E. Verhoeven and J. Six, "Biochar Does Not Mitigate Field-Scale N₂O Emissions in a Northern California Vineyard: An Assessment Across Two Years," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 191, pp. 27–38, Jun. 2014
- [7] <http://www.trinkwasseraufbereitung-info.de/technik.html>
- [8] Utz: Gülle: Damit es nicht mehr zum Himmel stinkt. Augsburger Allgemeine, 19.8.2011
- [9] Effizient Düngen: <http://www.effizientduengen.de/files/newsletter.php?id=203>).
- [10] www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/basisinfos
- [11] Nährstofftafel Wirtschaftsdünger und Stroh: www.liz-online.de/themen/duengung/organische-duengung.html
- [12] Holweg C. (2014) Carbo-Mob: mobile Verkohlung für Restschnittgut aus Landschaftspflege, Wein- und Obstbau (6 MB): www.badenova.de/mediapool/media/dokumente/unternehmensbereiche_1/stab_1/innovationsfonds/abschlussberichte/2011_10/2011-12_AB_mobile_Verkohlung.pdf
- [13] BioAbfV, Bioabfallverordnung vom 21.09.1998: <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bioabfv/gesamt.pdf>
- [14] DüMV Düngemittelverordnung: www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_mv_2008/gesamt.pdf
- [15] AbfKlärV von 1992 (http://bundesrecht.juris.de/abfkl_rv_1992/_4.html), Neuentwurf: <http://www.bmu.de/abfallwirtschaft/downloads/doc/46373.php>
- [16] BBodSchV, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999: <http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/bbodschv/gesamt.pdf>
- [17] C. Holweg (2014) Verwertung von Biotoppflelegut- durch Biomasse-Verkohlung, Studie unterstützt durch den LNV (Landesnaturschutzverband Baden-Württemberg e.V.): <http://lnv-bw.de/biotop-pflege-durch-biomasse-verkohlung/>
- [18] Aufnahmefähigkeit von Aktivkohle Stoffliste: <http://www.cwaller.de/aktivkohletabelle.pdf>
- [19] M.L. Cayuela, van Zwieten L., Singh B.P., Jeffery S., Roig A., Sánchez-Monedero M.A. (2013) Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, *article in press*
- [20] M.L. Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero, A. Roig, K. Hanley, A. Enders & J. Lehmann (2013) Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N₂O emissions?, *SCIENTIFIC REPORTS* | 3 : 1732 | DOI: 10.1038/srep01732
- [21] T. E. Angst, J. Six, D. S. Reay, and S. P. Sohi, "Impact of Pine Chip Biochar on Trace Greenhouse Gas Emissions and Soil Nutrient Dynamics in an Annual Ryegrass System in California," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 191, pp. 17–26, Jun. 2014.
- [22] J. H. Zar, *Biostatistical Analysis*, 4th ed. TBS, 1999, S. 224 ff.
- [23] K. Karhu, T. Mattila, I. Bergström, and K. Regina, "Biochar Addition to Agricultural Soil Increased CH₄ Uptake and Water Holding Capacity – Results from a Short-Term Pilot Field Study," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 140, no. 1–2, pp. 309–313, Jan. 2011.

- [24] A. Zhang, Y. Liu, G. Pan, Q. Hussain, L. Li, J. Zheng, and X. Zhang, "Effect of Biochar Amendment on Maize Yield and Greenhouse Gas Emissions from a Soil Organic Carbon Poor Calcareous Loamy Soil from Central China Plain," *Plant Soil*, vol. 351, no. 1–2, pp. 263–275, Sep. 2011. J. H. Zar, *Biostatistical Analysis*, 4th ed. TBS, 1999, S. 224 ff.
- [25] A. Watanabe, K. Ikeya, N. Kanazaki, S. Makabe, Y. Sugiura, and A. Shibata, "Five Crop Seasons' Records of Greenhouse Gas Fluxes from Upland Fields with Repetitive Applications of Biochar and Cattle Manure.," *J. Environ. Manage.*, vol. 144, pp. 168–75, Nov. 2014.
- [26] M. K. Firestone and E. A. Davidson, "Microbial Basis of NO and N₂O Production and Consumption in Soil," in *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere.*, Wiley, 1989, pp. 7–21.
- [27] U. Gisi, R. Schenker, R. Schulin, F. X. Stadelmann, and H. Sticher, *Bodenökologie*. Stuttgart: Thieme Verlag, 1997.
- [28] D. R. Chadwick, B. F. Pain, and S. K. E. Brookman, "Nitrous Oxide and Methane Emissions Following Application of Animal Manures to Grassland," *J. Environ. Qual.*, vol. 29, pp. 277–287, 2000.
- [29] B. Amon, T. Amon, J. Boxberger, and C. Alt, "Emissions of NH₃, N₂O and CH₄ from Dairy Cows Housed in a Farmyard Manure Tying Stall (Housing, Manure Storage, Manure Spreading)," *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, vol. 60, pp. 103–113, 2001.
- [30] J. W. Groenigen, G. J. Kasper, G. L. Velthof, A. Van den Pol-Van Dasselaar, and P. J. Kuikman, "Nitrous Oxide Emissions from Silage Maize Fields under Different Mineral Nitrogen Fertilizer and Slurry Applications," *Plant Soil*, vol. 263, pp. 101–111, 2004.
- [31] S. Wulf, M. Maeting, and J. Clemens, "Effect of Application Technique on the Emission of Trace Gases (NH₃, N₂O, CH₄) after Spreading Co-Fermented Slurry on Arable and Grassland. Part II: Greenhouse Gas Emissions," *J. Environ. Qual.*, vol. 31, pp. 1795–1801, 2002.
- [32] S. Saggar, N. S. Bolan, R. Bhandral, C. B. Hedley, and J. Luo, "A Review of Emissions of Methane, Ammonia, and Nitrous Oxide from Animal Excreta Deposition and Farm Effluent Application in Grazed Pastures," *New Zeal. J. Agric. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 513–544, Dec. 2004.
- [33] A. Taghizadeh-Toosi, T. J. Clough, R. R. Sherlock, and L. M. Condon, "Biochar Adsorbed Ammonia is Bioavailable," *Plant Soil*, vol. 350, no. 1–2, pp. 57–69, 2012.
- [34] M. J. Bell and F. Worrall, "Charcoal Addition to Soils in NE England: A Carbon Sink with Environmental Co-Benefits?," *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 9, pp. 1704–14, Apr. 2011.
- [35] Y. Yao, B. Gao, M. Zhang, M. Inyang, and A. R. Zimmerman, "Effect of Biochar Amendment on Sorption and Leaching of Nitrate, Ammonium, and Phosphate in a Sandy Soil.," *Chemosphere*, vol. 89, no. 11, pp. 1467–71, Nov. 2012.
- [36] <http://www.lenntech.de/bibliothek/adsorption/adsorption-de.html>
- [37] C. Holweg (2012) Beobachtungen zur Wirkung von Pflanzenkohlen auf die Bodenbiologie auf Basis der Regenwurmaktivität in Feldversuch und in vitro, Tagungsbeitrag zu: Lebensraum Boden. Tagung Kommission III „Bodenbiologie und Bodenökologie“ der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 20.09.-21.09.2012 in Stuttgart-Hohenheim. Berichte der DBG (<http://eprints.dbges.de/851/>)
- [38] A. Gerlach (2012) Bericht über Pflanzenkohle für die Tiergesundheit (www.ansev.de/News/96/73_Symposium_des_ANS_eV.htm%29)

Project results

The effect of biochar used as an additive in cattle manure was studied on a farm in the southern Black Forest. Of special interest were changes in the nitrogen nutrient content, greenhouse compounds and bad odors in the manure. The main results were as follows:

- A slightly elevated ammonium level in manure stored together with biochar (8 g and 40 g/l manure) demonstrates the high adsorption capacity of biochar for this soluble, mobile nitrogen form.
- Measurable differences in the emission of ammonia and nitrous oxide were undetectable. Similarly, no effect on the N-release (gaseous or liquid) emerged after slurry spreading on grassland, here including nitrate and ammonium. The lack of differences might be due to very small amounts of biochar in the first year of application (0,08 and 0,4 t/ha).
- In olfactory tests, however, significant effects were visible in the presence of biochar. Due to blind tests and interviews only 8 g biochar per liter slurry were necessary to reduce the odor by 40 percent.
- In various bioassays the biochars proved to be without consequences for the soil environment. For earthworms cattle manure seemed even more attractive if it was treated with biochar before.
- The two biochars displayed different effects during several assays. But determining the criteria responsible for these differences (either parameters of manufacture or biomass source) is not apparent from the available data.

For farmers using livestock manure as fertilizer the mechanism of odor reduction by biochar might lead to a better social acceptance in society. Whether a better fertilizer efficiency can be expected for biochar used as additive, is unclear and may be detectable only after several years of use.

Indication of source:

Warlo H., Ruf J., Schack-Kirchner H., Holweg C. (2015) Manure application on grassland: Influence of biochar addition on nitrogen losses and odors. Final project report 2013-05 funded by 50 % by badenova Innovationsfonds



Bilder 1/2 Grünlandwirtschaft und Viehbetrieb, Mathislehof bei Buchenbach im Südschwarzwald

Bild 2 Hackschnitzel aus eigenem Wald zur Verwendung im betriebseigenen Holzvergaser-BHKW



Bilder 3/4. Weinstockkohle stammte aus dem Projekt Carbo-Mob (mobile Pyrolyse)

Bild 5: Holzvergaserkole (HKG)



Bilder 6/7: Ansetzen der Gülle-Kohlemischungen in Fässern Februar 2014

Bild 8: Einmessen der Versuchsfläche



Bilder 9-12: Probanden im Hof der Alten Uni Freiburg und an anderen Orten beim Geruchstest mit Gülleproben



Holzvergaser-Kohlegrus



Kohle aus Weinstockrodung

Bild 13: HKG- und WS-Kohle



Bild 14: Kohle wird mit Gülle gemischt



Bilder 15 - 16: Feldanalysator zur Messung von Gasen aus Grünland



Bild 17: Gülleausbringung auf Einzelpartzellen



Bilder 18 - 20: Plastikzylinder, die 15 cm tief in den Boden eingeschlagen wurden, dienten als Messkammer



Bild 21: Messdeckel mit Verbindung zum Gasmonitor



Bilder 22/23: Messung von NH₃ mit Dräger-Röhrchen



Bild 24: Verteilung der Messkammern auf der Versuchsfläche



Bild 25: Vielfachgasmonitor für Feldmessungen präpariert



Schnappschuss: Löwenzahn erobert Kuhfladen